

**CURIE-PUNKT-PYROLYSE MIT GC /MS-KOPPLUNG  
ALS METHODE ZUR ANALYSE VON POLYMEREN**

Dissertation  
zur Erlangung des Grades eines  
Doktors der Naturwissenschaften  
vorgelegt der Abteilung für Chemie  
der Ruhr-Universität Bochum

von  
**Norbert Lichtenstein**  
aus Marl

Bochum 1979



CHROMATOGRAPHISCHE PURIFIZIERUNG MIT GC/MS-KOPPLUNG  
ALS METHODE ZUR ANALYSE VON POLYMEREN

Digitized by the Internet Archive  
in 2026

[https://archive.org/details/IA41546403\\_0029](https://archive.org/details/IA41546403_0029)



**CURIE-PUNKT-PYROLYSE MIT GC /MS-KOPPLUNG  
ALS METHODE ZUR ANALYSE VON POLYMEREN**

Dissertation  
zur Erlangung des Grades eines  
Doktors der Naturwissenschaften  
vorgelegt der Abteilung für Chemie  
der Ruhr-Universität Bochum

von  
**Norbert Lichtenstein**  
aus Marl

Bochum 1979



eingereicht am: 30. 3. 1979

mündliche Prüfung am: 26. 4. 1979

Referent: Prof. Dr. G. Bergmann

Korreferent: Prof. Dr. G. Snatzke

Diese Arbeit wurde in der Zeit von August 1975  
bis Februar 1979 am Lehrstuhl für Analytische Chemie  
der Ruhr-Universität Bochum durchgeführt.

Für seine Unterstützung und Anregungen bedanke  
ich mich bei Herrn Prof. Dr. G. Bergmann.

Herrn Dr. D. Müller danke ich für seine er-  
fahrene Hilfe.



Inhaltsverzeichnis

|                                                                 |    |
|-----------------------------------------------------------------|----|
| 1. Einleitung                                                   | 1  |
| 1.1. Die Pyrolyse als Methode zur Analyse<br>von Polymeren      | 1  |
| 1.2. Literaturübersicht                                         | 5  |
| 1.3. Problemstellung                                            | 8  |
| 2. Grundlagen dieser Arbeit                                     | 9  |
| 2.1. Pyrolysemethoden                                           | 9  |
| 2.1.1. Die Ofen-Methode                                         | 9  |
| 2.1.2. Die Puls-Technik                                         | 10 |
| 2.2. Die Curie-Punkt-Pyrolyse                                   | 13 |
| 2.3. Experimentelle Grundlagen                                  | 18 |
| 2.3.1. Gaschromatographie                                       | 18 |
| 2.3.2. Die Pyrolyse-Einheit                                     | 19 |
| 2.3.3. Das Kopplungs-Interface                                  | 20 |
| 2.3.4. Das Massenspektrometer                                   | 23 |
| 3. Untersuchtes Polymer-Material                                | 26 |
| 4. Identifizierung der Pyrolyseprodukte<br>durch GC/MS-Kopplung | 27 |
| 4.1. Gaschromatographische Voraussetzungen                      | 27 |
| 4.2. Pyrolyseprodukte des Polybutadiens                         | 27 |
| 4.3. Pyrolyseprodukte des Polystyrols                           | 32 |

|                                                                                    |    |
|------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 4.4. Oligomere des Styrols                                                         | 36 |
| 4.4.1. Dimere des Styrols                                                          | 36 |
| 4.4.2. Trimere des Styrols                                                         | 43 |
| 4.5. Styrol-Butadien-Copolymere                                                    | 47 |
| 5. Identifizierung der Pyrolyseprodukte                                            |    |
| durch Retentionsindices                                                            | 53 |
| 5.1. Das Kováts-System                                                             | 53 |
| 5.2. Die Bestimmung von Kováts-Indices unter<br>Zuhilfenahme bliebigter Substanzen | 55 |
| 5.3. Prüfung der Leistungsfähigkeit<br>des Systems                                 | 58 |
| 5.4. Schwierigkeiten bei der Benutzung von<br>Literaturdaten                       | 64 |
| 5.5. Durch Indices identifizierte Pyrolyse-<br>produkte                            | 66 |
| 6. Untersuchungen zur Bestimmung von Mikro-<br>strukturen                          | 76 |
| 6.1. Polybutadien                                                                  | 76 |
| 6.1.1. Unterschiede in den Pyrogrammen bei<br>verschiedenen Pyrolysetemperaturen   | 76 |
| 6.1.2. Unterscheidung von 1,2- und 1,4-<br>Verknüpfungen anhand der Trimeren       | 83 |
| 6.2. Unterscheidung von Block- und statistischen<br>Copolymeren                    | 91 |
| 6.3. Quantitative Bestimmung der 1,2- und<br>1,4-Gehalte von Polybutadienen        | 97 |

|                                                                                                                    |     |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 6.3.1. Reproduzierbarkeit der quantitativen Messungen                                                              | 97  |
| 6.3.2. Abhängigkeit der Bildung von Pyrolysebruchstücken von der Verknüpfungsart. Diskussion der Bruchstückbildung | 98  |
| 6.3.3. Abhängigkeit der Bruchstückbildung von der Pyrolysetemperatur und der Pyrolysezeit                          | 109 |
| 7. Zusammenfassung                                                                                                 | 114 |
| 8. Literaturverzeichnis                                                                                            | 116 |
| Anhang                                                                                                             | 124 |
| I FORTRAN-Rechenprogramm zur Bestimmung von Kováts-Indices bei Benutzung beliebiger Eichsubstanzen                 | 124 |
| II Massenspektren                                                                                                  | 128 |
| a) Massenspektrum des Peaks 12 aus Abb. 6.2                                                                        | 128 |
| b) Massenspektrum des Peaks 13 aus Abb. 6.2                                                                        | 128 |
| c) Massenspektrum des Peaks 9 aus Abb. 6.2                                                                         | 129 |
| d) Massenspektrum des 1,2,4-Trivinyl-cyclohexan                                                                    | 129 |
| e) Massenspektrum des Peaks 1 aus Abb. 6.3                                                                         | 130 |
| f) Massenspektrum des Peaks 2 aus Abb. 6.3                                                                         | 130 |
| g) Massenspektrum des Peaks 3 aus Abb. 6.3                                                                         | 131 |
| Lebenslauf                                                                                                         |     |



## 1. Einleitung

### 1.1. Die Pyrolyse als Methode zur Analyse von Polymeren

Bei der Analyse hochmolekularer polymerer Verbindungen sind viele der heute üblichen Methoden, die bei der Untersuchung niedermolekularer Stoffe mit Erfolg angewendet werden, nicht von Bedeutung oder können garnicht benutzt werden. So ist z.B. die direkte gaschromatographische Untersuchung polymerer Stoffe wegen der Nichtflüchtigkeit dieser Substanzen unmöglich. Aus dem gleichen Grund scheitert die massenspektrometrische Analyse. Schwingungsspektroskopische Untersuchungen wie die IR- und in geringerem Umfang auch die Ramanspektroskopie haben dagegen eine große Bedeutung in der Polymeranalyse erlangt (1). Allerdings ist die Probenpräparation in vielen Fällen aufwendig oder schwierig (2).

Um auch die anderen modernen Analysenmethoden anwenden zu können, muß man das Makromolekül in kleinere Moleküle aufspalten. Die entstehenden Bruchstücke sollten charakteristisch für die Natur des ursprünglich vorhandenen Polymeren sein. Für die "Zerteilung" in kleinere Moleküle gibt es prinzipiell zwei Möglichkeiten:

1. Definierter chemischer Abbau

2. Abbau durch Pyrolyse

Als Beispiel für den definierten chemischen Abbau seien die Verseifung von Polyestern oder die Hydro-

lyse von Polyamiden genannt. Die Abbauprodukte können anschließend getrennt und z.B. spektroskopisch analysiert werden. Bei dieser Methode läßt sich zwar die chemische Zusammensetzung des Polymeren feststellen; Aussagen über die Mikrostruktur bleiben aber weitgehend unmöglich.

Beim Abbau durch Pyrolyse werden durch Zuführung thermischer Energie Bindungsbrüche bevorzugt an "Schwachstellen" des Makromoleküls verursacht, die je nach Substanz und zugeführter Energie zu einer mehr oder weniger großen Anzahl von Bruchstücken führen, die sich durch geeignete Reaktionen wie Rekombinationen, Wasserstoff- oder Alkylübertragungen, Cyclisierungen, Isomerisierungen oder Aromatisierungen stabilisieren können. Hierbei kommt es somit nicht nur zur Rückbildung des Monomeren wie beim chemischen Abbau, sondern auch zur Bildung einer Vielzahl von Bruchstücken, die Aussagen über die Mikrostruktur des Polymeren ermöglichen.

Das gebildete Pyrolysat kann durch die unterschiedlichen analytischen Techniken untersucht werden. Üblich sind IR-Spektroskopie, Gaschromatographie oder Massenspektrometrie. Hierbei kommt der IR-Technik in der Regel keine große Bedeutung zu, da, wie schon erwähnt, die schwingungsspektroskopische Untersuchung von unzersetzten Polymeren genauso möglich ist. Bei der massenspektrometrischen Analyse von Pyrolysat ergibt sich als Schwierigkeit die zu-

sätzliche Fragmentierung der einzelnen Verbindungen im Massenspektrometer bei der Ionisation durch Elektronenstoß. Dies läßt sich durch Benutzung anderer Ionisierungsmethoden, z.B. Feldionisation, weitgehend verbessern. Bei dieser Ionisierungsart erhält man überwiegend Molekülionen, während Fragmentationen nur in geringem Ausmaß auftreten. Bei der Felddesorptions-Massenspektrometrie hat man sogar die Möglichkeit, die Pyrolyse direkt in der Ionenquelle des Massenspektrometers vorzunehmen (3,4,5). Als Ergebnis erhält man ein Massenspektrum, das sofort Aufschluß über die Verteilung der Molekulargewichte im Pyrolysat gibt.

Die Gaschromatographie eignet sich zur Analyse von Pyrolysaten besonders gut. Durch die hochwirksame Auftrennung der einzelnen Bruchstücke, wie sie heute besonders durch die Kapillar-Gaschromatographie erreicht werden kann, kann im Prinzip jedes Bruchstück analysiert werden.

Eine Schwierigkeit der Gaschromatographie liegt in der Identifizierung der getrennten Substanzen. Methoden, die mit Hilfe von Retentionsdaten arbeiten, sind sehr aufwendig und manchmal auch unsicher. Eine andere Möglichkeit besteht darin, die eluierten Substanzen aufzufangen und anschließend einzeln spektroskopisch zu identifizieren. Dies ist bei der meistens sehr großen Anzahl von Pyrolyseprodukten natürlich eine aufwendige Methode. Hinzu kommt, daß die anfal-

lenden Substanzmengen höchstens für die Aufnahme von Massenspektren ausreichen, da die IR- oder NMR-Spektroskopie wesentlich größere Probenmengen benötigen.

Aus diesen Gründen bietet sich eine "on-line"-Kopplung eines Gaschromatographen mit einem Massenspektrometer geradezu an. Die im Gaschromatographen aufgetrennten Pyrolyseprodukte gelangen über ein Interface ohne zwischenzeitliches "trapping" direkt in das Massenspektrometer. Dieses tritt hierbei an die Stelle der sonst üblichen GC-Detektoren, wie Flammenionisations- oder Wärmeleitfähigkeitsdetektor. Statt des unspezifischen Detektorsignals erhält man von jeder eluierten Substanz ein Massenspektrum, das Aussagen über Molekulargewicht und Struktur macht und in vielen Fällen schon eine Identifizierung der Verbindung zulässt. Mit Hilfe dieser Technik ist eine vergleichsweise schnelle und bequeme Analyse von Pyrolysaten möglich, wobei der Massenspektrometrie die Aufgabe der qualitativen Analyse zukommt, und durch die Gaschromatogramme zusätzlich eine quantitative Auswertung vorgenommen werden kann.

## 1.2. Literaturübersicht

Schon 1860 berichtete Williams (6) über die "destruktive Destillation" von Naturkautschuk. Er isolierte eine Substanz, die er Isopren nannte. Rückschlüsse vom analysierten Bruchstück auf die Struktur des Naturkautschuks lieferte Williams jedoch nicht.

Mit dem Beginn der Herstellung von künstlichen Polymeren tauchte die Frage nach der Mikrostruktur dieser Verbindungen auf. Durch Analyse der Pyrolyseprodukte eines Polystyrols konnten Staudinger und Steinhofer (7) erstmals eindeutige Aussagen über die Verknüpfungsweise der Monomereinheiten machen.

Doch erst durch die Entwicklung der Gaschromatographie konnte die Methode der Pyrolyse, die bis dahin durch schwierige und zeitaufwendige Trennprobleme begrenzt war, entscheidend verbessert werden. Bei ersten Versuchen von Davison, Slaney und Wragg (8) im Jahre 1954 oder Haslam und Jeffs (9) 1957 arbeitete man noch nach der "trapping-Methode"; d.h. die Pyrolyse wurde örtlich getrennt von der GC-Analyse vorher durchgeführt. Radell und Strutz (10) waren die ersten, die mit Hilfe eines einfachen U-Rohres, das an das Gaseinlaßsystem eines Gaschromatographen angeschlossen war, eine "on-line"-Pyrolyse durchführten, indem sie das U-Rohr einfach in ein heißes Metallbad eintauchten. Die on-line-Pyrolyse ist seitdem zur fast

ausschließlich üblichen Methode weiterentwickelt worden.

In einem Großteil der Arbeiten werden die Pyrogramme (Pyrolyse-Chromatogramme) als "fingerprints" benutzt (11-18). Diese Technik ist aber im Gegensatz zur IR-Spektroskopie durch die teilweise ungenügende Reproduzierbarkeit und die fehlende Normierung der Gaschromatographie (Phasen, Drucke, Temperaturen, Trägergase) stark begrenzt.

Wesentlich weitergehende Aussagen liefern Arbeiten, die sich mit der Aufklärung der Mikrostruktur von Polymeren beschäftigen. So konnten z.B. Perry (19) und Shono und Shinra (20) bei Polybutadienen den Gehalt an 1,2-, cis-1,4- und trans-1,4-Strukturen bestimmen. Auch 1,4- und 3,4-Polyisoprene lassen sich nach Vacherot (21) durch Pyrolyse-GC unterscheiden.

Ito et al. (22) gelang die Aufklärung der sterischen Struktur von chlorierten Polybutadienen. Die Bestimmung von Verzweigungen bei Polyäthylenen (selbst in geringer Konzentration, wie dies beim Ziegler-Polyäthylen der Fall ist) wird in einer Arbeit von Seeger und Barrall (23) gezeigt. In einer anderen Arbeit berichten Deur-Siftar und Švob (24) über Unterscheidungsmöglichkeiten zwischen iso- und ataktischem Polypropylen.

Die Analyse von Copolymeren ist ein weiteres Anwendungsgebiet für die Pyrolyse-GC. Sehr viele Arbeiten

beschäftigen sich mit der Analyse des Bruttogehaltes an beiden oder mehreren Monomeren (25-40). Es existieren aber auch Arbeiten über die Mikrostruktur von Copolymeren, z.B. die Unterscheidung von Block-Copolymeren oder statistischen Polymeren (34,35,41,42).

Schließlich ist die Pyrolyse-GC auch auf Gebieten erfolgreich, die in die Biologie oder Biochemie hineinreichen. So wurden z.B. die Pyrolyseprodukte von Cannabidiol untersucht (43); oder es konnte eine Charakterisierung von Antibiotika vorgenommen werden (44). Selbst die Differenzierung von Mikroorganismen ist in mehreren Arbeiten beschrieben (45-47).

Zuletzt sei noch erwähnt, daß die Pyrolyse-GC als geeignetes Mittel beschrieben wird, Boden- und Gesteinsproben auf vorhandenes oder ehemals vorhandenes biologisches Material zu prüfen, was für die Zukunft in der Weltraumforschung eine große Rolle spielen könnte (48).

### 1.3. Problemstellung

Im Rahmen dieser Arbeit sollte die Analyse von Polymeren mit Hilfe einer on-line-Kopplung einer Pyrolyse-Einheit mit einem Gaschromatographen und einem Massenspektrometer durchgeführt werden. Die direkte Kopplung dieser drei Geräte stellt zwar einen erheblichen apparativen Aufwand dar, gestattet aber - einmal installiert - eine einfache und schnelle Analyse, die zudem eine große Anzahl von Informationen über Pyrolysat und die einzelnen Pyrolyseprodukte bringt. Dabei geht diese Technik weit über das Erfassen einfacher "fingerprints" hinaus.

Als Modellsubstanzen für Polymere wurden Polystyrol, verschiedene Polybutadiene, sowie deren Copolymere, die als künstlicher Kautschuk von großer Bedeutung sind, ausgewählt. Als Grundlage für weitergehende Untersuchungen sollte eine möglichst ausführliche Identifizierung der Pyrolyseprodukte vorgenommen werden. Hierauf aufbauend sollte versucht werden, Aussagen über die Mikrostrukturen, besonders der Polybutadiene und der Copolymeren zu machen. Infrage kommen z.B. die verschiedenen Verknüpfungsarten der Monomeren beim Polybutadien oder die Frage nach Unterscheidungsmöglichkeiten von statistischen oder Block-Copolymeren.

## 2. Grundlagen dieser Arbeit

### 2.1. Pyrolysemethoden

Die heute angewandten Pyrolysemethoden lassen sich prinzipiell in zwei Grundtechniken einteilen:

Die Ofen- oder kontinuierliche Methode und die flash- oder Puls-Technik

#### 2.1.1. Die Ofen-Methode

Bei der Ofen- oder kontinuierlichen Methode wird die zu pyrolysierende Substanz in einem Porzellan- oder Metallschiffchen mechanisch oder durch einen Magneten in die Reaktionszone gebracht, die extern beheizt wird und sich bereits auf Pyrolysetemperatur befindet (Abb. 2.1).

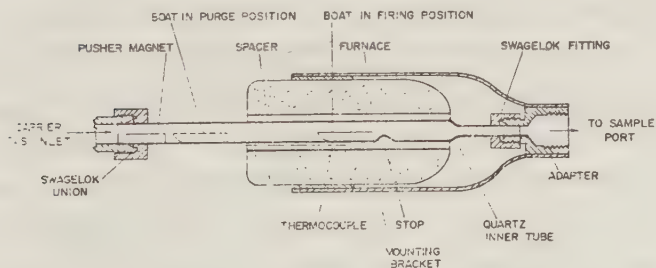


Abb. 2.1 Ofen-Pyrolysator nach Honaker und Horton (88)

Diese Methode gestattet es, jede feste oder flüssige Probe ohne weitere Vorbereitung zu pyrolysieren.

Durch einen mechanischen Stopper wird gewährleistet, daß das Schiffchen mit der Probe immer an der gleichen Stelle der heißen Zone plaziert wird und somit reproduzierbare Pyrolysebedingungen erreicht werden. Die wahre Pyrolysetemperatur läßt sich allerdings nicht genau bestimmen, da innerhalb des Ofens ein Temperaturgradient vorhanden ist (49), der unter anderem von der Geometrie bestimmt wird. Dies hat natürlich zur Folge, daß sich die Ergebnisse bei Benutzung verschiedener Öfen miteinander nur schwer vergleichen lassen. Ein zweiter unerwünschter Effekt des Temperaturgradienten ist das Auftreten von Sekundärreaktionen. Da die Temperaturen am Rande des Ofeninneren höher liegen als im Zentrum, können hier zusätzliche Reaktionen der bereits gebildeten Pyrolyseprodukte erfolgen. Ein weiterer Punkt ist die Zeit, die die Probe bis zum Erreichen der gewünschten Pyrolysetemperatur benötigt. Diese ist bei der Ofen-Methode länger als bei der flash-Methode. Die Probe durchläuft also vergleichsweise langsam einen ganzen Temperaturbereich, in dem Produkte gebildet und aus dem Ofen ausgetragen werden können, die bei spontanem Erreichen der Endtemperatur nicht gebildet würden.

#### 2.1.2. Die Puls-Technik

Diese Schwierigkeiten können durch die flash-Pyrolyse weitgehend beseitigt werden. Hierbei befindet

sich die zu pyrolysierende Probe direkt auf einer Drahtspirale, die elektrisch beheizt wird (Hitzdraht-Pyrolyse) (Abb. 2.2).

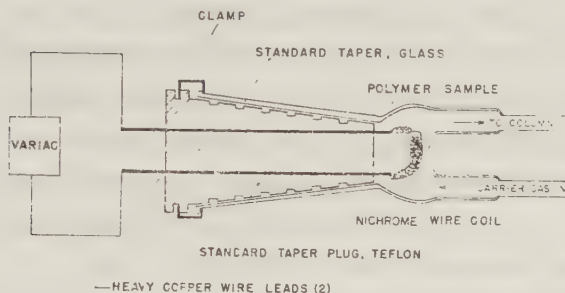


Abb. 2.2 Hitzdraht-Pyrolysator nach Strassburger et al. (89)

Bei einer Variante dieser Methode benutzt man als Probenträger einen Draht aus einer ferromagnetischen Legierung. Die Aufheizung erfolgt dabei nicht durch elektrische Widerstandsheizung sondern mittels Induktion. Diese sogenannte Curie-Punkt-Pyrolyse wird in Abschnitt 2.2. ausführlicher beschrieben.

Bei der Puls-Technik wird das Polymere normalerweise als Lösung auf die Heizspirale aufgetragen. Nach Entfernen des Lösungsmittels bleibt eine sehr dünne Schicht des Polymeren zurück, so daß bei der Aufheizung des Probenträgers ein spontaner Wärmeübergang auf die Probe möglich ist und diese augenblicklich und vollständig auf die Temperatur der Spirale gebracht wird.

Das Aufbringen aus Lösung oder eventuell auch aus der Schmelze bedeutet natürlich eine Limitierung in Bezug auf nicht schmelzbare oder schwer lösliche Polymere. Auch die Probenvorbereitung ist aufwendiger als bei der Ofen-Methode. Ein anderer Nachteil sind mögliche katalytische Effekte an der heißen Metalloberfläche, was sich allerdings dadurch ausschließen läßt, daß man die Probe in einem Glimmerbecher in die Spirale einsetzt. Hierbei ist natürlich die Wärmeübertragung etwas ungünstiger.

Das Problem von Sekundärreaktionen wie bei der Ofen-Methode sollte allerdings weit weniger stark ins Gewicht fallen, da der Probenträger im Augenblick der Pyrolyse die heißeste Stelle der Apparatur darstellt und durch den momentanen Abtransport durch den Trägergasstrom ein weiterer Kontakt von Pyrolyseprodukten und Spirale vermieden wird. Der weitgehende Wegfall von Sekundärreaktionen ist auch der Grund dafür, warum die Hitzdraht-Methode im allgemeinen reproduzierbarere Ergebnisse liefert als die Ofen-Methode.

Beiden Methoden gemeinsam ist, daß die Pyrolysetemperatur nicht exakt bestimmt werden kann, obwohl bei der Hitzdraht-Pyrolyse schon Versuche unternommen worden sind, dies mit Hilfe von Thermoelementen zu erreichen, die direkt an der Heizspirale befestigt wurden (50,51).

## 2.2. Die Curie-Punkt-Pyrolyse

Bei der Curie-Punkt-Pyrolyse wird das Probenmaterial auf einen ferromagnetischen Leiter aufgebracht, der durch eine Hochfrequenz-Induktionsheizung auf die stoffspezifische Curie-Temperatur des jeweiligen ferromagnetischen Materials aufgeheizt wird.

Die Leistungsaufnahme pro Längeneinheit eines ferromagnetischen Leiters, der sich coaxial in einer Hochfrequenzspule befindet, beträgt (52,53):

$$N = 2 \pi \sqrt{2} H^2 q \frac{r}{s} F(r,s)$$

$$\text{wobei} \quad s = \sqrt{\frac{q}{\pi \mu_0 \mu_r f}}$$

$N$  = pro Längeneinheit zugeführte Leistung  $[W \text{ cm}^{-1}]$

$H$  = Magnetfeldstärke in der Spule  $[Oe]$

$q$  = spez. Widerstand des Leiters  $[\Omega \text{ cm}]$

$r$  = Radius des Leiters  $[cm]$

$s$  = Eindringtiefe des Wirbelstroms  $[cm]$

$\mu_0$  = Permeabilitätskonstante  $[V \text{ s A}^{-1} \text{ cm}^{-1}]$

$\mu_r$  = rel. Permeabilität

$f$  = Frequenz  $[Hz]$

$F(r,s)$  ist eine empirische Funktion und in Ab-

hängigkeit von  $r/s$  tabelliert worden (54,55).

Beim Erreichen der Curie-Temperatur tritt ein plötzlicher Abfall der Permeabilität ein (56), was einen gleichzeitigen sprunghaften Anstieg der Eindringtiefe

s zur Folge hat. Gleichzeitig wird  $F(r,s)$  kleiner, so daß die Leistungsaufnahme stark abnimmt. Dies hat zur Folge, daß die Temperatur des Leiters die Curie-Temperatur nicht übersteigt und gleichzeitig bei dieser stabilisiert wird, da eine Abkühlung eine sofortige Erhöhung der Permeabilität und damit erneute Leistungsaufnahme bedeutet. Abb. 2.3 zeigt die Abhängigkeit der Leistungsaufnahme von der Temperatur bei verschiedenen Frequenzen und verschiedenen Drahtdurchmessern.

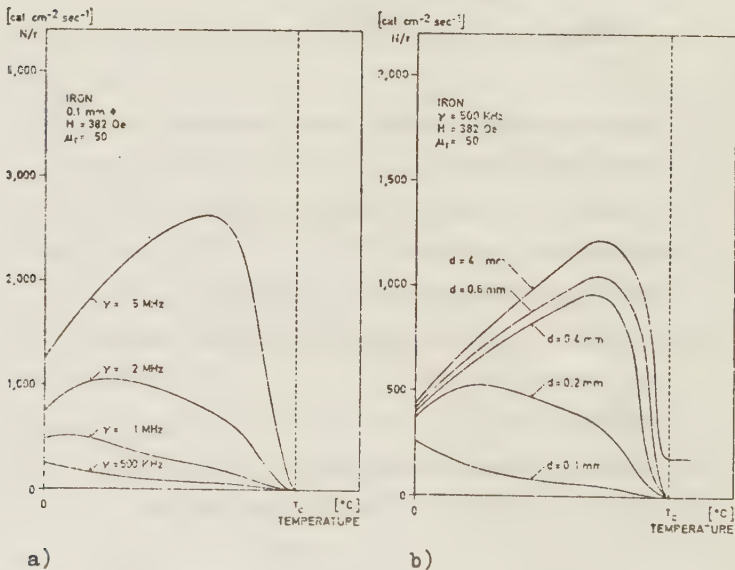


Abb. 2.3 Abhängigkeit der Leistungsaufnahme ferromagnetischer Leiter von der Temperatur für a) konstanten Drahtdurchmesser und b) konstante Frequenz nach Bühler und Simon (53)

Durch geeignete Legierungen läßt sich aus Eisen, Nickel und Kobalt Material beliebiger Curie-Temperaturen herstellen. Tabelle 2.1 gibt einige Beispiele.

| Gehalte der<br>ferromagnetischen Legierung |        |        | $\theta_c$ [°C] |
|--------------------------------------------|--------|--------|-----------------|
| Fe [%]                                     | Ni [%] | Co [%] |                 |
| 0                                          | 100    | 0      | 358             |
| 61.7                                       | 0      | 38.3   | 400             |
| 50.6                                       | 49.4   | 0      | 510             |
| 42                                         | 41     | 16     | 600             |
| 29.2                                       | 70.8   | 0      | 610             |
| 33                                         | 33     | 33     | 700             |
| 100                                        | 0      | 0      | 770             |
| 0                                          | 0      | 100    | 1128            |

Tab. 2.1 Curie-Punkte  $\theta_c$  einiger ferromagnetischer Materialien nach (53) und (57)

Neben der gut definierten und stabilen Endtemperatur besitzt die Curie-Punkt-Pyrolyse als weiteren Vorteil gegenüber den vorher besprochenen Techniken sehr kurze Aufheizzeiten. In Abb. 2.4 sind die Aufheizkurven verschiedener ferromagnetischer Metalldrähte abgebildet.

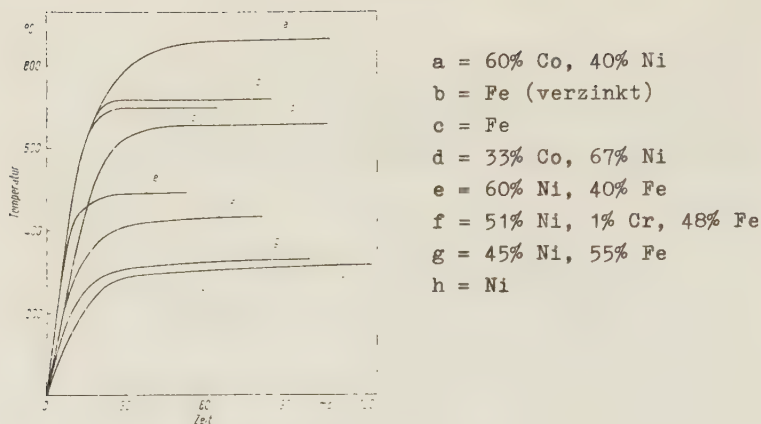


Abb. 2.4 Aufheizkurven verschiedener ferromagnetischer Drähte nach Simon und Giacobbo (52)  
 f = 0.45 MHz, Durchmesser = 0.5-0.6 mm

Es zeigt sich, daß die gewünschte Endtemperatur bei geeigneter Wahl von Durchmesser und Frequenz in 30 ms oder weniger erreicht wird. Die Pyrolyse findet also nahezu ausschließlich bei der gewählten Curie-Temperatur statt, was den Vergleich von Pyrogrammen im Gegensatz zur Hitzdraht- oder gar zur Ofen-Methode erleichtert.

Um bei der Curie-Punkt-Pyrolyse auch feste Polymere direkt analysieren zu können, wurden Probenträger entwickelt, die die Form von Hohlzylindern haben. Bei entsprechender Dimensionierung (ca. 1 mm Außendurchmesser, 0.1 mm Wandstärke) ergeben sich ähnliche Aufheizzeiten wie bei einfachen Drähten (58). Eine Gegenüberstellung der Vor- und Nachteile der

drei gebräuchlichsten Pyrolysemethoden gibt Tabelle 2.2.

|                                                | Ofen-Methode | flash-Techniken   |                     |
|------------------------------------------------|--------------|-------------------|---------------------|
|                                                |              | Hitzdraht-Methode | Curie-Punkt-Methode |
| exakte Bestimmung der Pyrolyse-Temperatur      | nein         | nein              | ja                  |
| reproduzierbare Pyrolysebedingungen            | (ja)         | nein              | ja                  |
| Aufheizzeit                                    | >> 1 s       | > 1 s             | 10-100 ms           |
| direkte Messung von festen Proben              | ja           | (nein)            | ja                  |
| Wahrscheinlichkeit für Sekundärreaktionen      | ja           | nein              | nein                |
| Verhinderung eventueller katalytischer Effekte | ja           | (nein)            | nein                |

Tab. 2.2 Gegenüberstellung der Vor- und Nachteile der drei gebräuchlichsten Pyrolysetechniken

### 2.3. Experimentelle Grundlagen

Zur Identifizierung der Pyrolyseprodukte wurde eine Kombination eines Gaschromatographen (GC) mit einem Massenspektrometer (MS) benutzt, wie sie in Abb. 2.5 schematisch beschrieben ist.

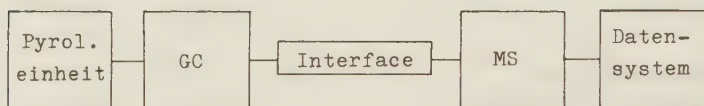


Abb. 2.5 Blockschemata der Meßapparatur

#### 2.3.1. Gaschromatographie

Für sämtliche Messungen wurde ein Gaschromatograph F 20 FE der Firma Perkin Elmer\* mit Flammenionisationsdetektor benutzt. Die Messungen wurden auf Glaskapillarsäulen verschiedener Längen mit einem inneren Durchmesser von 0.4 mm durchgeführt. Die verwendeten Säulen wurden im eigenen Labor hergestellt. Die Herstellung erfolgte nach der HCl-Methode von Schomburg (59) und ist bei Schreiber (60) ausführlich beschrieben. Als stationäre Phase wurde aus Gründen der Temperaturbelastbarkeit ausschließlich

\* Bodenseewerk Perkin Elmer & Co. GmbH, Überlingen

OV 101 benutzt. Das Trägergas war Helium. Die Arbeitsbedingungen richteten sich im einzelnen nach den erforderlichen Trennleistungen und können aus den Legenden der jeweiligen Chromatogramme entnommen werden.

### 2.3.2. Die Pyrolyse-Einheit

Als Pyrolyse-Einheit diente eine Curie-Punkt-Pyrolyse-Apparatur Modell 310 der Firma Fischer\*\*.

Hierbei besteht die Pyrolysekammer aus einem Glasröhrchen (Länge 6 cm, innerer Durchmesser 0.2 cm), an das eine Metallkanüle angeschmolzen ist. Die Pyrolysekammer läßt sich somit an jedes normale Einlaßsystem eines Gaschromatographen anschließen.

Als Probenenträger wurden Röhrchen (Außendurchmesser 1.5 mm, Innendurchmesser 1.1 mm) aus ferromagnetischen Legierungen (Fischer\*\*) verwendet, in die das Probenmaterial als Festkörper gegeben wird. Das Röhrchen wird mittels einer angeschweißten Halterung (Draht), die am hinteren Ende der Pyrolysekammer durch ein Gummiseptum geführt wird, zentrisch fixiert. Die Zuführung des Trägergases erfolgt über ein T-Stück. Die Hochfrequenzspule befindet sich in einem Aluminiumgehäuse, das über die Pyrolysekammer geschoben und auf der Injektorverschraubung befestigt werden kann (Abb.2.6).

\*\* Fa. Fischer, Labor- und Verfahrenstechnik,

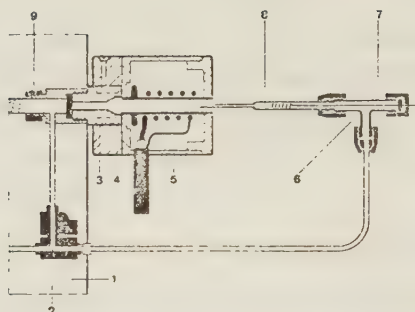


Abb. 2.6 Curie-Punkt-Pyrolysator nach Fischer und Egli (90)

1 Gaschromatograph, 2 elektromagnetisches Dreiwege-Umschaltventil für Trägergas, 3 Einspritzblock, 4 Paßstück zur Befestigung und Wärmeübertragung, 5 Stromspule mit Alu-Abschirmung, 6 Dreiwege-Verschraubung und flexible Teflon-Trägergaszuleitung, 7 ferromagnetischer Leiter, 8 Pyrolysekammer mit Injektionskanüle, 9 Trennsäulenverschraubung

Der Trägergasstrom kann mit Hilfe eines Magnetventils so geschaltet werden, daß er wahlweise direkt in den Injektor des Gaschromatographen oder durch die Pyrolysekammer in den Injektor führt.

### 2.3.3. Das Kopplungs-Interface

Bei der Kopplung des Gaschromatographen an das Massenspektrometer handelt es sich um eine "offene Direkt-Kopplung" (Abb. 2.7). Hauptbestandteil ist eine Glaskapillare, deren eines Ende sich im Massen-

spektrometer bei einem Druck von  $10^{-6}$ - $10^{-5}$  Torr befindet. Das andere Ende, das in den Ofenraum des Gaschromatographen hineinragt, ist "offen", d.h. es steht unter Atmosphärendruck. Umgeben wird dieses Ende der Kapillare von einem Glaszylinder, der laufend mit Helium gespült wird, um das Eindringen von Luft in das Massenspektrometer zu verhindern. Die Glaskapillare ist so gewählt, daß bei der vorhandenen Druckdifferenz zwischen dem Massenspektrometer und der "offenen" Seite 2 ml Helium pro Minute durch die Kapillare strömen.

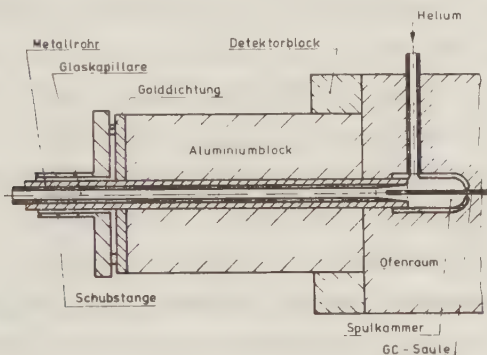


Abb. 2.7 Interface ("offene Direkt-Kopplung")  
zwischen GC und MS

Die Glaskapillare befindet sich in einem mit Glas ausgekleideten Metallrohr, das als Schutz und Führung dient. Das Metallrohr ist zur Hälfte von einem Aluminiumblock umgeben, der in den Detektorblock des Gaschromatographen eingeschraubt ist. Die andere Hälfte befindet sich in einer handelsüblichen

Schubstange, so daß das Interface unmittelbar an das Direkt-Einlaßsystem des Massenspektrometers angeschlossen werden kann.

Auf der GC-Seite der Glaskapillare ist dies zu einem Trichter erweitert, der über verschiedene Glassorten mit der Metallrohrführung verschmolzen ist. Die anzuschließenden Kapillarsäulen werden einfach in den Trichter geschoben. Somit kann jederzeit ein Säulenwechsel vorgenommen werden, ohne die Verbindung von Interface und Massenspektrometer zu unterbrechen, wie dies bei der Verwendung von Separatoren der Fall ist.

Aluminiumblock und Schubstange können beheizt werden. Da die Schleuse des Direkteinlaßsystems mit einer Teflonbuchse zur Schubstange hin abgedichtet ist und durch hohe thermische Belastungen hier sehr leicht Undichtigkeiten auftreten können, beträgt die maximale Arbeitstemperatur des Interfaces etwa 200°C. Diese Höchsttemperatur begrenzt natürlich den Bereich der Verbindungen, die sich infolge genügender Flüchtigkeit noch mit dem Interface messen lassen. Für Kohlenwasserstoffe kann diese Grenze sehr leicht bestimmt werden. Da Polyäthylen die Eigenschaft besitzt, bei der Pyrolyse n-Olefine mit steigender C-Zahl zu bilden (61), läßt sich anhand eines Pyrolysats von Polyäthylen direkt verfolgen, bis zu welcher C-Zahl noch Kohlenwasserstoffe über das Interface ins Massenspektrometer gelangen. Bei

dem oben beschriebenen Interface liegt diese Grenze etwa bei  $C_{26}H_{52}$ , was einem Molekulargewicht von 364 entspricht.

#### 2.3.4. Das Massenspektrometer

Für alle Messungen wurde ein einfach fokussierendes Massenspektrometer CH-5 der Firma Varian MAT<sup>\*\*\*</sup> benutzt. Die Aufnahme und Auswertung der Massenspektren erfolgte mit Hilfe eines Spectrosystems SS-100 der Firma Varian MAT<sup>\*\*\*</sup> (Minicomputer 620-i, 1.5  $\mu$ s Cycluszeit, 8 k Kernspeicher, Peripherie: zwei Magnetbandeinheiten, Konsole und STATOS-Plotter). Alle Massenspektren wurden bei einer Ionisierungsenergie von 70 eV (Kathodenstrom: 100  $\mu$ A) aufgenommen. Die Quellentemperatur betrug 250°C.

Mit dem benutzten Massenspektrometer läßt sich das Gaschromatogramm einer GC-Analyse auf vier verschiedene Arten erhalten.

1. Registrierung des Totalionenstroms der Elektronenstoß-Ionenquelle auf einem Kompensationsschreiber.
2. Registrierung des Totalionenstroms einer zweiten Elektronenstoß-Ionenquelle, die in Probenstrahlrichtung hinter der eigentlichen Ionenquelle angebracht ist. Probenmoleküle, die ohne Elektronenstoß durch die Hauptquelle hierhin gelangen, können hier ionisiert werden.

<sup>\*\*\*</sup> Varian MAT GmbH., Bremen

3. Registrierung des Detektorsignals des Massenspektrometers, das während des gesamten GC-Laufs fest auf eine ausgewählte Masse eingestellt ist (SIM = single ion monitoring).
4. Cyclische Aufnahme von Massenspektren während des gesamten GC-Laufs. Anschließende Auswertung durch das Datensystem mit Ausgabe von Totalionenstrom/Zeit- oder Massen/Zeit-Abhängigkeiten.

Für diese Arbeit wurde fast ausschließlich die Methode 2 mit Zuhilfenahme einer zweiten Ionenquelle benutzt. Da die zweite Quelle im Gegensatz zur Hauptionenquelle speziell und ausschließlich für die Messung des Totalionenstroms gebaut ist, ist die Empfindlichkeit größer. Ein zweiter Vorteil ist, daß die Elektronenenergie der zweiten Ionenquelle so gewählt werden kann, daß sie unterhalb der Ionisierungsenergie des Trägergases Helium (24.5 eV), aber noch bedeutend über der organischer Verbindungen (ca. 10 eV) liegt. Hierdurch kann das Rauschen, das zum überwiegenden Teil durch die Ionisierung des Trägergases verursacht wird, erheblich verringert werden und die Nachweisgrenze gesenkt werden. Abb. 2.8 zeigt die Registrierung eines Chromatogramms bei 24 und bei 30 eV unter sonst gleichbleibenden Bedingungen.

Die Nachweisgrenze läßt sich bei Benutzung der zweiten Quelle um einen Faktor 10 gegenüber der normalen Totalionenstrom-Messung mit der Haupt-

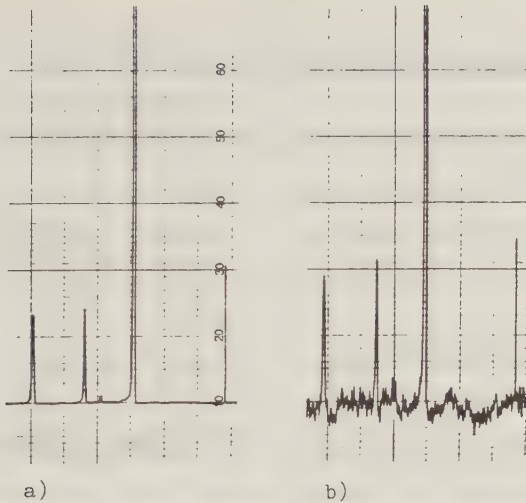


Abb. 2.8 Bei 24 eV (a) und 30 eV (b) registrierte Chromatogramme unter Verwendung der zweiten Elektronenstoß-Ionenquelle

quelle senken. Eine weitere Senkung der Nachweisgrenze läßt sich durch Anwendung der SIM-Technik erreichen. Da hier nur die Schwankungen des Ionenstroms einer einzigen Masse eingehen, ist das Rauschen wesentlich geringer als beim Totalionenstrom, wo die Summe aller Ionenströme registriert wird. Die Benutzung der SIM-Technik setzt allerdings bereits vorhandene Kenntnisse über die Substanzen des zu chromatographierenden Gemisches voraus, wodurch sich diese Methode als erster Schritt bei unbekannten Gemischen nicht anwenden läßt.

### 3. Untersuchtes Polymer-Material

In dieser Arbeit wurden vier Gruppen von Polymeren untersucht\*:

1. Polystyrol (Vestyron), mittl. Molmasse ca. 260 000

2. lineare Polybutadiene

|    | Verknüpfungsart [%] |           |     | mittl. Molmasse<br>[g/mol] |
|----|---------------------|-----------|-----|----------------------------|
|    | cis-1,4             | trans-1,4 | 1,2 |                            |
| 2a | 40                  | 50        | 10  | 220 000                    |
| 2b | 14                  | 15        | 69  | 175 000                    |
| 2c | 38                  | 18        | 44  | 100 000                    |
| 2d | 0                   | 13        | 87  | 54 000                     |

3. statistische Copolymere Butadien-Styrol (BUNA)

|    | Butadien [%] | Styrol [%] | mittl. Molmasse<br>[g/mol] |
|----|--------------|------------|----------------------------|
| 3a | 76           | 24         | 360 000                    |
| 3b | 59           | 41         | 330 000                    |

4. Block-Copolymer Butadien-Styrol

| Butadien [%] | Styrol [%] | mittl. Molmasse<br>[g/mol] |
|--------------|------------|----------------------------|
| 50           | 50         | 250 000                    |

\* Alle Proben wurden dankenswerterweise von den Chemischen Werken Hüls AG, Marl zur Verfügung gestellt.

#### 4. Identifizierung der Pyrolyseprodukte durch GC/MS-Kopplung

##### 4.1. Gaschromatographische Voraussetzungen

Infolge des großen Molekulargewichtsbereichs, dem die entstehenden Produkte bei der Pyrolyse von Polymeren angehören, lassen sich die gaschromatographischen Trennungen nur temperaturprogrammiert durchführen. Da andererseits die Molekulargewichte der analysierten Bruchstücke bis über 300 reichen (Trimeres des Styrols,  $M = 312$ ), müssen die verwendeten Phasen eine hohe Temperaturbeständigkeit aufweisen. Da es sich bei den untersuchten Polymeren durchweg um reine Kohlenwasserstoffe handelt, deren Pyrolyseprodukte relativ unpolar sind, wurde als Phase OV 101\* gewählt. Hierbei handelt es sich um ein Silicon-Gummi, das bis 250°C belastet werden kann. Polaritätsdaten (Mc Reynolds-Konstanten) sind bei Mc Reynolds (62) veröffentlicht.

##### 4.2. Pyrolyseprodukte des Polybutadiens

Über die Identifizierung der Pyrolyseprodukte des Polybutadiens existieren mehrere Arbeiten. Zulaica und Guiochon (63) haben mit Hilfe von Retentionsdaten Bruchstücke im Bereich  $C_1$ - $C_{10}$  identifiziert. Aufgrund von feldionenmassenspektrometrischen Untersuchungen konnten Schüddemage und Hummel (5)

\*WGA, Düsseldorf

einige thermische Abbauprodukte nachweisen. Die umfangreichste Arbeit stammt von Braun und Canji (64,65). Sie haben mit einer GC/MS-Kopplung eine große Anzahl von Pyrolyseprodukten identifiziert oder die Bruttozusammensetzung angegeben.

Die vorliegende Arbeit beschränkt sich auf die Identifizierung der intensivsten Fragmente. Abb. 4.1 zeigt das Pyrogramm eines Polybutadiens (2d). In Tabelle 4.1 sind die im Pyrogramm nummerierten Peaks zusammengefaßt.

| Peak-Nr. | Molmasse | Bruttoformel              | Verbindung                          |
|----------|----------|---------------------------|-------------------------------------|
| 1        | 16       | $\text{CH}_4$             | Methan                              |
| 2        | 28       | $\text{C}_2\text{H}_4$    | Äthen                               |
| 3        | 42       | $\text{C}_3\text{H}_6$    | Propen                              |
| 4        | 54       | $\text{C}_4\text{H}_6$    | 1,3-Butadien                        |
| 5        | 56       | $\text{C}_4\text{H}_8$    | Buten                               |
| 6        | 56       | $\text{C}_4\text{H}_8$    | Buten                               |
| 7        | 68       | $\text{C}_5\text{H}_8$    | 1,4-Pentadien ?                     |
| 8        | 70       | $\text{C}_5\text{H}_{10}$ | 1-Penten ?                          |
| 9        | 68       | $\text{C}_5\text{H}_8$    | Isopren ?                           |
| 10       | 68       | $\text{C}_5\text{H}_8$    | cis- oder trans-<br>1,3-Pentadien ? |
| 11       | 66       | $\text{C}_5\text{H}_6$    | 1,3-Cyclopentadien                  |
| 12       | 68       | $\text{C}_5\text{H}_8$    | Cyclopenten                         |
| 13       | 80       | $\text{C}_6\text{H}_8$    |                                     |
| 14       | 80       | $\text{C}_6\text{H}_8$    |                                     |

Tab. 4.1 (Fortsetzung siehe nächste Seite)

| Peak-Nr. | Molmasse | Bruttoformel | Verbindung         |
|----------|----------|--------------|--------------------|
| 15       | 78       | $C_6H_6$     | Benzol             |
| 16       | 80       | $C_6H_8$     | Cyclohexen         |
| 17       | 82       | $C_6H_{10}$  |                    |
| 18       | 96       | $C_7H_{10}$  |                    |
| 19       | 94       | $C_7H_{12}$  |                    |
| 20       | 92       | $C_7H_8$     | Toluol             |
| 21       | 108      | $C_8H_{12}$  | 4-Vinyl-cyclohexen |
| 22       | 106      | $C_8H_{10}$  | Äthylbenzol        |
| 23       | 106      | $C_8H_{10}$  | Xylol              |
| 24       | 104      | $C_8H_8$     | Styrol             |
| 25       | 106      | $C_8H_{10}$  | Xylol              |

Tab. 4.1 Pyrolyseprodukte eines Polybutadiens (2d)  
(Fortsetzung)

Zur Identifizierung von Substanzen anhand ihrer Massenspektren stehen neben der Primärliteratur eine Anzahl von Spektrensammlungen zur Verfügung (66,67,68). Wie Tab. 4.1 zeigt, ist die Zuordnung aber bei reinen Kohlenwasserstoffen (besonders bei ungesättigten Aliphaten) teilweise schwierig oder sogar unmöglich. Viele Isomere zeigen fast identische Spektren, die nur geringe Intensitätsunterschiede aufweisen, die besonders bei Messungen mit der GC/MS-Kopplung nicht mehr signifikant sind. Abb. 4.2 zeigt als Beispiel die Massenspektren acht isomerer Kohlenwasserstoffe mit der Bruttoformel  $C_5H_{10}$ , wie

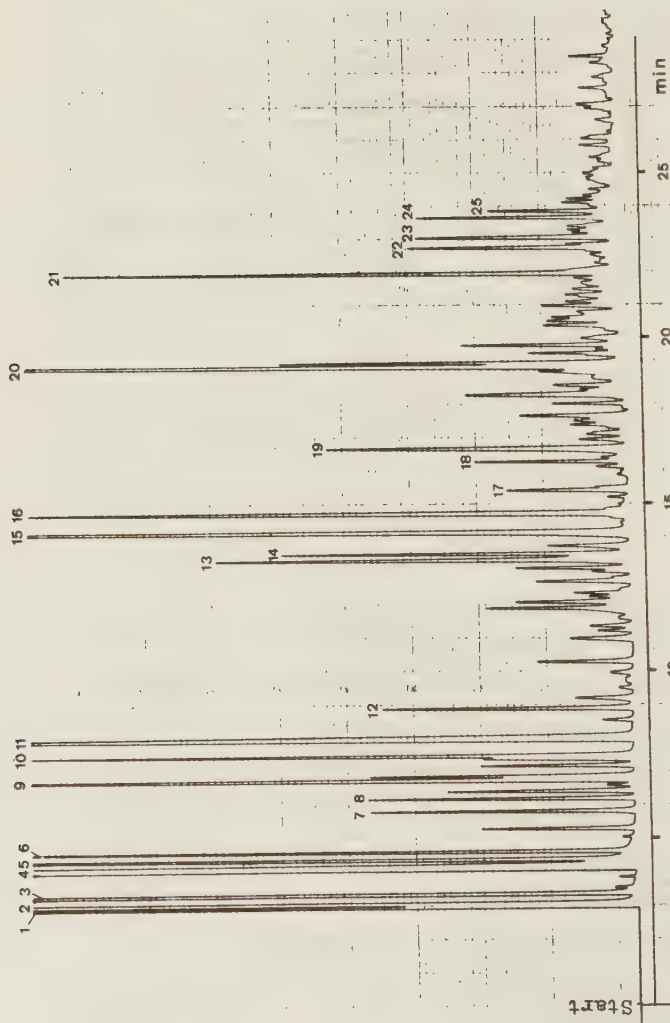


Abb. 4.1 Pyrogramm des Polybutadiens 2d (2 mg), Pyrolysebedingungen: 4 s; 700°C

40 m Glaskapillare, OV 101

Temperaturprogramm: 10 min isotherm 20°C, anschließend 20-250°C - 7.5°/min  
(Zuordnung siehe Tab. 4.1)

sie zum Teil auch im Pyrolysat des Polybutadiens  
vorkommen.

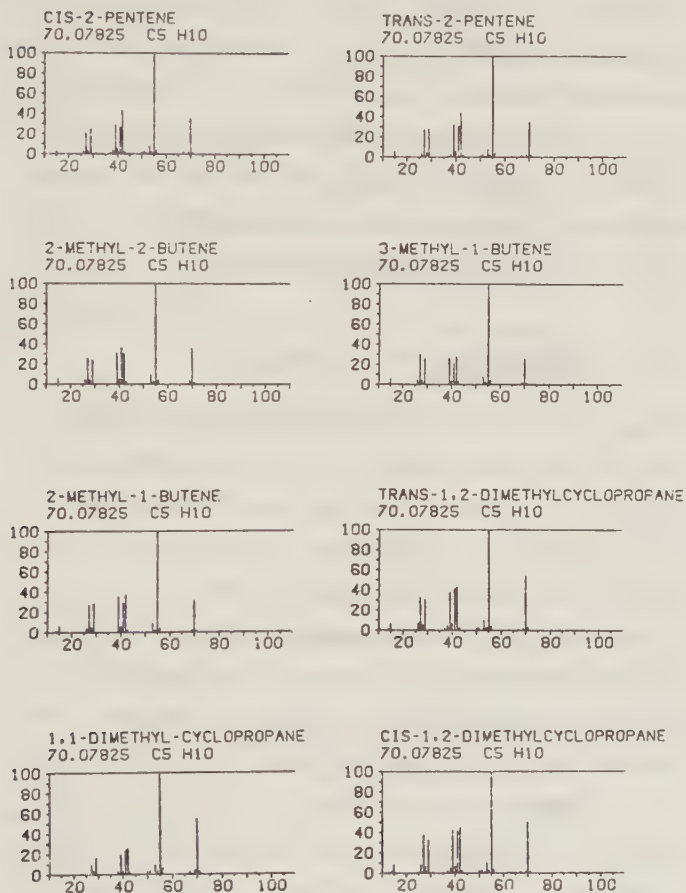


Abb. 4.2 Massenspektren isomerer Kohlenwasserstoffe  
mit der Bruttoformel  $C_5H_{10}$  (67)

Diese Übereinstimmungen sind auf Isomerisierungen der Molekülonen zurückzuführen, die durch Wasserstoff-Verschiebungen - begünstigt durch die Doppelbindungen - so schnell ablaufen, daß sie bei der Elektronenstoßionisierung vor dem weiteren Zerfall des Moleküls geschehen (69,70). In diesen Fällen reicht ein Elektronenstoß-Massenspektrum zur vollständigen Identifizierung nicht aus, und es müssen zusätzliche Methoden (z.B. Retentionsdaten, s. Abschnitt 5) zu Hilfe genommen werden.

#### 4.3. Pyrolyseprodukte des Polystyrols

In der Literatur existieren einige Arbeiten, die sich mit den Pyrolyseprodukten des Polystyrols befassen (11,71,72,73). Die Veröffentlichung von Noffz et al. (14) beschäftigt sich besonders ausführlich mit den entstehenden Dimeren.

Im Gegensatz zum Polybutadien bildet das Polystyrol beim thermischen Abbau bevorzugt das Monomere zurück. Als nächstintensivste Peaks sind Toluol, ein Dimeres und ein Trimeres vorhanden. Abb. 4.3 zeigt das Pyrogramm von Polystyrol.

Obwohl die Massenspektren von Aromaten in der Regel einfacher (linienärmer) sind als die der Aliphaten, treten bei der Identifizierung der Pyrolyseprodukte des Polystyrols ähnliche Schwierigkeiten auf wie beim Polybutadien. Auch hier zeigen Isomere mitunter nahezu identische Spektren. Tabelle 4.2 gibt die

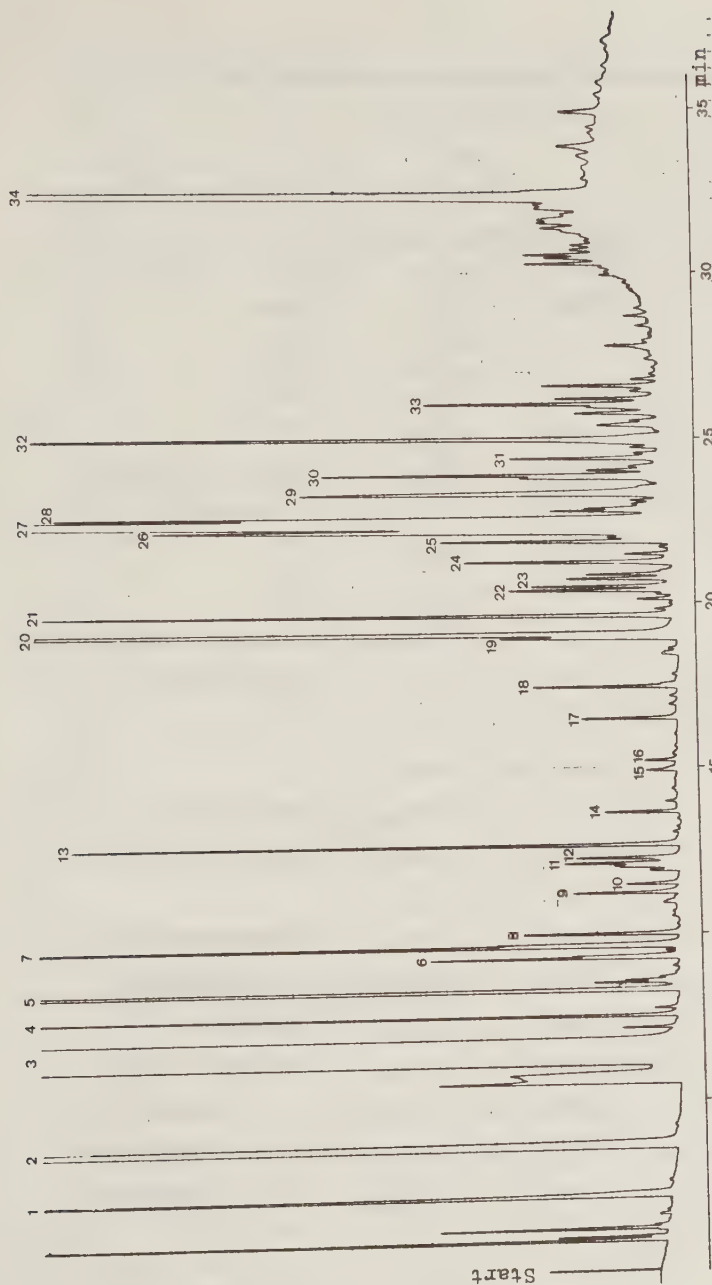


Abb. 4.3 Pyrogramm eines Polystyrols (2 mg), Pyrolysebedingungen: 4 s; 800°C  
 15 m Glaskapillarsäule, OV 101, Temperaturprogramm: 20-250°C - 7.5°/min  
 (Zuordnung siehe Tab. 4.2)

Strukturen und Bruttozusammensetzungen der in  
Abb. 4.3 nummerierten Peaks an.

| Peak-Nr. | Molmasse | Bruttoformel   | Verbindung                                     |
|----------|----------|----------------|------------------------------------------------|
| 1        | 78       | $C_6H_6$       | Benzol                                         |
| 2        | 92       | $C_7H_8$       | Toluol                                         |
| 3        | 104      | $C_8H_8$       | Styrol                                         |
| 4        | 118      | $C_9H_{10}$    | Isopropenylbenzol<br>( $\alpha$ -Methylstyrol) |
| 5        | 118      | $C_9H_{10}$    |                                                |
| 6        | 118      | $C_9H_{10}$    | Inden                                          |
| 7        | 116      | $C_9H_8$       |                                                |
| 8        | 132      | $C_{10}H_{12}$ | 2-Phenyl-buten-1 ?                             |
| 9        | 130      | $C_{10}H_{10}$ | Divinylbenzol                                  |
| 10       | 130      | $C_{10}H_{10}$ | Divinylbenzol                                  |
| 11       | 128      | $C_{10}H_8$    | Methyl-inden                                   |
| 12       | 130      | $C_{10}H_{10}$ |                                                |
| 13       | 128      | $C_{10}H_8$    | Naphthalin                                     |
| 14       | 158      | $C_{12}H_{14}$ | Methyl-naphthalin                              |
| 15       | 142      | $C_{11}H_{10}$ |                                                |
| 16       | 142      | $C_{11}H_{10}$ | Methyl-naphthalin                              |
| 17       | 154      | $C_{12}H_{10}$ | Biphenyl                                       |
| 18       | 168      | $C_{13}H_{12}$ | Diphenyl-methan                                |
| 19       | 180      | $C_{14}H_{12}$ | 1,1-Diphenyl-äthen                             |
| 20       | 182      | $C_{14}H_{14}$ | 1,2-Diphenyl-äthan                             |
| 21       | 196      | $C_{15}H_{16}$ | 1,2-Diphenyl-pro-<br>pan                       |
| 22       | 194      | $C_{15}H_{14}$ | 2,3- oder 1,2-Di-<br>phenyl-propen-1           |

Tab. 4.2 (Fortsetzung siehe nächste Seite)

| Peak-Nr. | Molmasse | Bruttoformel   | Verbindung                 |
|----------|----------|----------------|----------------------------|
| 23       | 180      | $C_{14}H_{12}$ |                            |
| 24       | 196      | $C_{15}H_{16}$ | 1,3-Diphenyl-propan        |
| 25       | 180      | $C_{14}H_{12}$ | 9,10-Dihydro-anthracen ?   |
| 26       | 180      | $C_{14}H_{12}$ | 1,2-Diphenyl-äthen         |
| 27       | 208      | $C_{16}H_{16}$ | Dimeres des Styrols        |
| 28       | 222      | $C_{17}H_{18}$ |                            |
| 29       | 178      | $C_{14}H_{10}$ | Anthracen oder Phenanthren |
| 30       | 208      | $C_{16}H_{16}$ | Dimeres des Styrols        |
| 31       | 204      | $C_{16}H_{12}$ |                            |
| 32       | 234      | $C_{18}H_{18}$ |                            |
| 33       | 204      | $C_{16}H_{12}$ |                            |
| 34       | 312      | $C_{24}H_{24}$ | Trimeres des Styrols       |

Tab. 4.2 Pyrolyseprodukte des Polystyrols (Fortsetzung)

Bei der Betrachtung von Tab. 4.2 zeigt sich, daß die entstehenden Abbauprodukte wesentlich charakteristischer für das vorliegende Polymere sind und eher eine Identifizierung des Makromoleküls zulassen, als dies beim Polybutadien der Fall ist. Dies gilt insbesondere wegen der vorhandenen Oligomeren des Styrols.

#### 4.4. Oligomere des Styrols

##### 4.4.1. Dimere des Styrols

Abb. 4.4 zeigt ein Massenfragmentogramm der Pyrolyseprodukte des Polystyrols unter den gleichen Bedingungen wie in Abb. 4.3. Das Massenspektrometer wurde hierfür auf die Durchlaßbedingungen für die Masse  $m/e = 208$  eingestellt, was der Molmasse der Dimeren des Styrols,  $C_{16}H_{16}$ , entspricht. Das SEV-Signal des Analysators wurde während des gesamten GC-Laufs registriert.

Als Peaks erhält man hierbei zum einen direkt die Dimeren, die einen Molekülpeak von  $m/e = 208$  besitzen. So wurden die Peaks 27 und 30 schon durch die Massenspektren (siehe Tab. 4.2, Abb. 4.3) als Dimere identifiziert. Zum anderen ergeben Substanzen mit höherer Molmasse als 208 ebenfalls Peaks im Fragmentogramm, falls die Masse 208 im Massenspektrum der Verbindung als Fragmentation vorhanden ist. Dies sieht man sehr deutlich bei Peak 34, der dem Trimeren,  $C_{24}H_{24}$ , des Styrols entspricht und dessen Massenspektrum die Masse  $m/e = 208$  enthält (siehe Abb. 4.7).

Wie Abb. 4.3 und 4.4 zeigen, ist im Pyrolysat des Polystyrols nur ein Dimeres (Peak Nr. 27) mit grosser Intensität vorhanden. Das Massenspektrum dieses Dimeren ist in Abb. 4.5 dargestellt.

Chang und Mead (74) veröffentlichten ein sehr ähnliches Spektrum eines Styroldimeren, das sie bei der Pyrolyse von Polystyrol erhielten, von dem man annehmen muß, daß es sich um die gleiche Substanz



Abb. 4.4 Massenfragmentogramm ( $m/e = 208$ ) des Pyrolysats eines Polystyrols  
Bedingungen wie Abb. 4.3  
(Zuordnung siehe Tab. 4.2)

handelt. Ein Strukturvorschlag wird von den Autoren nicht gemacht.

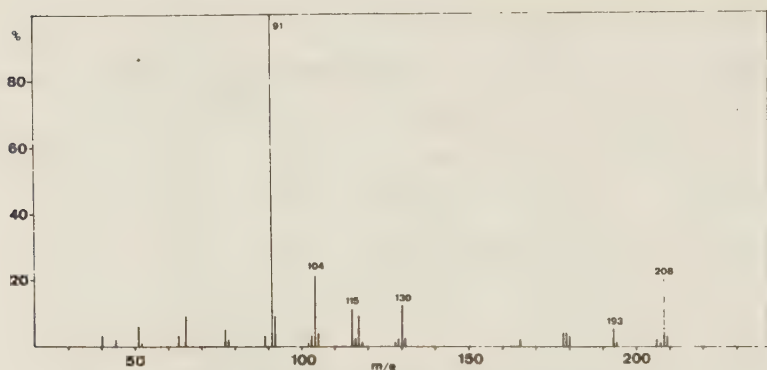
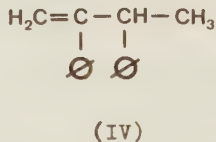
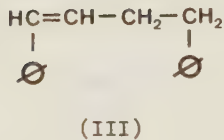
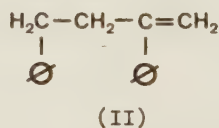
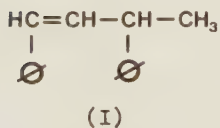
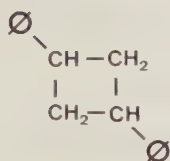


Abb. 4.5 Massenspektrum des Styroldimeren  
(Peak Nr. 27 in Abb. 4.3)

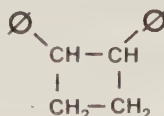
Als einfachste Dimere, die sich aus dem linearen Polymeren direkt ableiten lassen, ergeben sich für das Styrol folgende Verbindungen:



Hinzu kommen noch die beiden cyclischen Verbindungen (V) und (VI):



(V)



(VI)

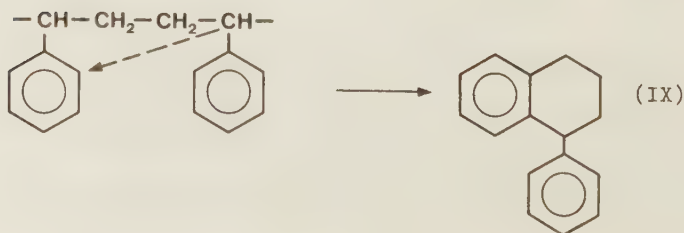
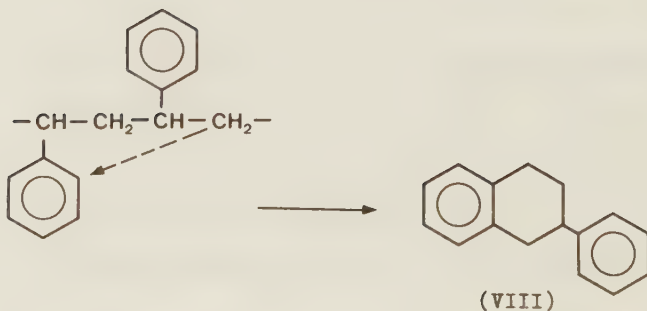
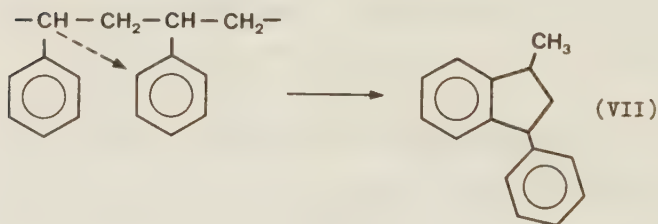
Das Massenspektrum (67) des 1,3-Diphenyl-buten-1 (I) besitzt keine Ähnlichkeit mit dem Spektrum des vorliegenden Dimeren in Abb. 4.5. Das 1,3-Diphenyl-buten-1 zeigt infolge der endständigen Methylgruppe einen intensiven  $(M-15)^+$ -Peak (ca. 90%), der beim Dimeren des Pyrolysats nur sehr gering (ca. 5%) vorhanden ist. Dafür ist hier  $m/e = 91$  base-peak, während diese Masse beim 1,3-Diphenyl-buten-1 nur mit etwa 40% vertreten ist. Ein ähnliches Spektrum wie das des 1,3-Diphenyl-buten-1 sollte auch für das 2,3-Diphenyl-buten-1 (IV) erwartet werden. Auch hier sollte wegen der Methylgruppe ein intensives  $(M-15)^+$ -Ion auftreten. Das Spektrum dieser Verbindung ist allerdings bis jetzt nicht veröffentlicht worden.

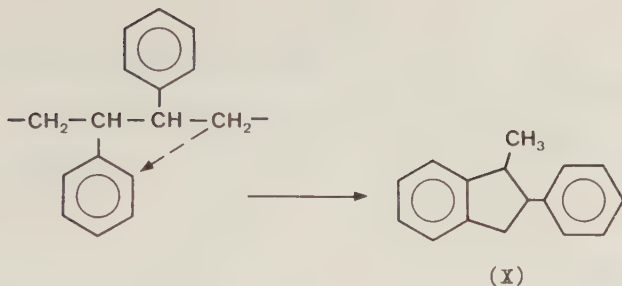
Bekannt (75) hingegen ist das Spektrum des 1,2-Diphenyl-cyclobutans (V). Base-peak ist das Ion  $m/e = 104$ , während andere Massen (außer  $m/e = 77$ ) nur mit geringen Intensitäten vertreten sind. Ähnliches sollte auch für das 1,3-Diphenyl-cyclobutan

gelten.

Somit bleiben als mögliche Strukturen für das gefundene Dimere (II) und (III). Dies steht in Übereinstimmung mit Staudinger und Steinhofer (7), die mit chemischen Nachweisen bereits 1935 das 2,4-Diphenyl-buten-1 (II) als Bestandteil einer Dimerfraktion eines Polystyrolpyrolysats identifiziert haben.

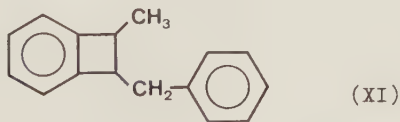
Weiterhin wären als Dimere noch einige cyclische Verbindungen (VII) - (X) denkbar.





Die Spektren der Verbindungen (VII), (VIII) und (IX) sind veröffentlicht (67). Sie stimmen mit dem Spektrum in Abb. 4.5 nicht überein. Die Verbindung (X) sollte ein ähnliches Spektrum wie Verbindung (VII) haben.

Noffz et al. (14) fanden unter den Pyrolyseprodukten des Polystyrols eine Reihe von Dimeren, deren Hauptkomponente sie mit 1-Methyl-2-benzyl-benzocyclobutan (XI) angeben.



Für diese Struktur wird allerdings kein Beweis erbracht oder die Identifizierungsmethode genannt.

Für die Struktur des in dieser Arbeit gefundenen Styroldimeren kommt bei Betrachtung des Massenspektrums in Abb. 4.5 mit einiger Sicherheit nur die des 2,4-Diphenyl-buten-1 (II) in Frage. In Abb. 4.6 ist das Fragmentierungsschema für die wichtigsten Ionen dargestellt.

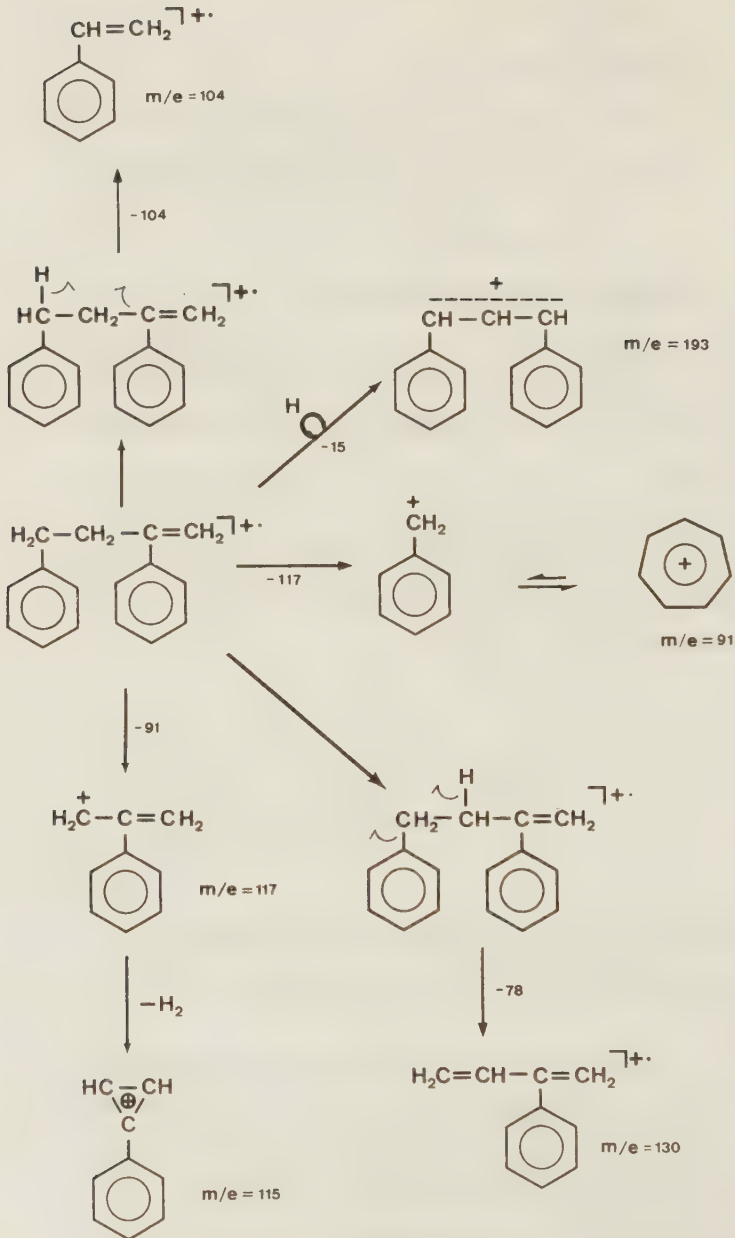
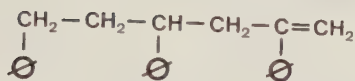


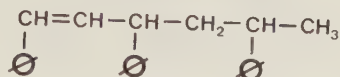
Abb. 4.6 Fragmentierungsschema des 2,4-Diphenyl-buten-1

#### 4.4.2. Trimere des Styrols

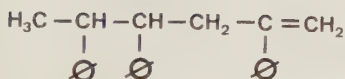
Als lineare Trimere sind folgende Strukturen denkbar:



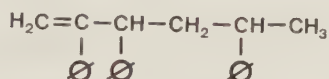
(XII)



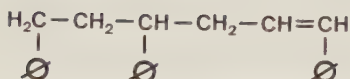
(XIII)



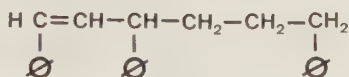
(XIV)



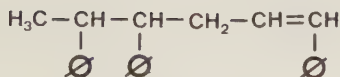
(XV)



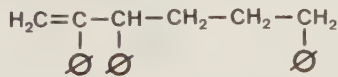
(XVI)



(XVII)

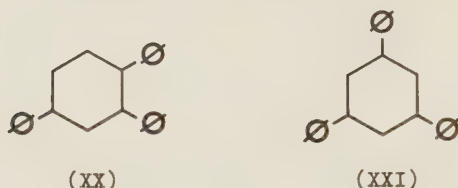


(XVIII)



(XIX)

Zusätzlich sind zwei cyclische Strukturen denkbar.



Das Massenspektrum des im Pyrolysat auftretenden Trimeren ist in Abb. 4.7 zu sehen.

Da das Massenspektrum keinen  $(M-15)^+$ -Peak zeigt, sind die Verbindungen (XIII), (XIV), (XVIII) und (XIX) sehr unwahrscheinlich. Von den verbleibenden vier linearen Strukturen sind (XII) und (XVI) am wahrscheinlichsten dem Massenspektrum zuzuordnen. Staudinger und Steinhofer (7) fanden als einen Hauptbestandteil der Trimerenfraktion eines Polystyrolpyrolyсата 2,4,6-Triphenyl-hexen-1 (XII). Abb. 4.8 und 4.9 zeigen die Bildungsweise der wichtigsten Ionen für die beiden möglichen Verbindungen (XII) und (XVI).

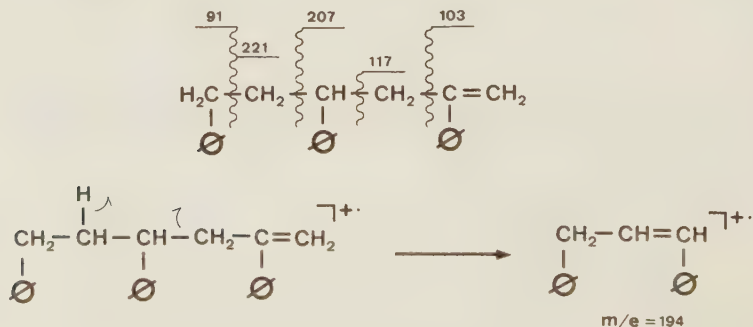


Abb. 4.8 Fragmentierungsschema des  
2,4,6-Triphenyl-hexen-1 (XII)

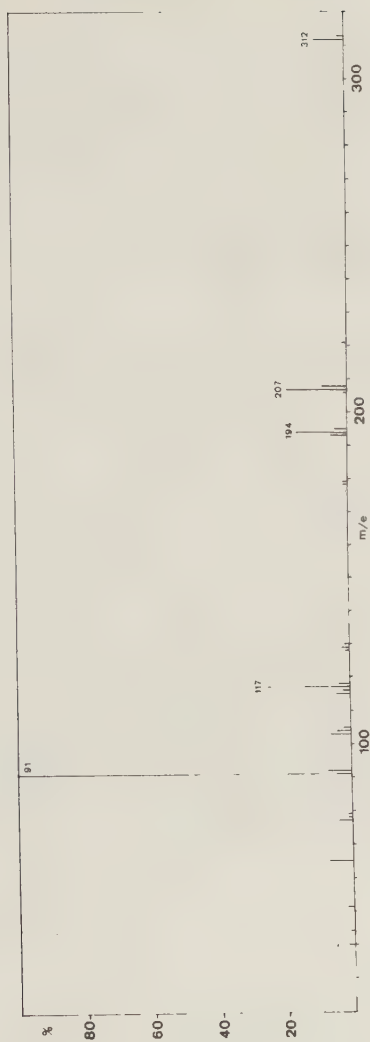


Abb. 4.7 Massenspektrum des Peaks Nr. 34 in Abb. 4.3

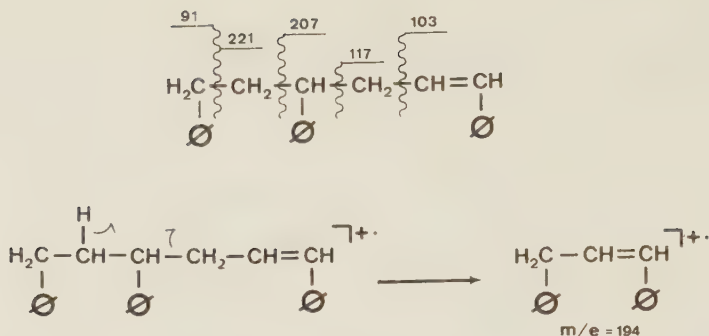


Abb. 4.9 Fragmentierungsschema des  
1,4,6-Triphenyl-hexen-1

Bei den Verbindungen (XV) und (XVII) ist die einfache Bildung des Ions  $m/e = 117$ , bei Verbindung (XV) zusätzlich  $m/e = 194$ , nicht möglich.

Die cyclischen Verbindungen (XX) und (XXI) können nicht ausgeschlossen werden, da eine elektronenstoß-induzierte Ringöffnung mit Wasserstoffübertragung zu den gleichen Verbindungen wie (XII) und (XVI) führen würde. Tatsächlich haben Stein und Mosthaf (76) in einer Arbeit über die Oligomerenbildung bei der thermischen Polymerisation von Styrol gesättigte Trimere gefunden. Sie vermuteten dabei die substituierten Cyclohexane (XX) und (XXI).

#### 4.5. Styrol-Butadien-Copolymere

Über die Identifizierung der Pyrolyseprodukte von Styrol-Butadien-Copolymeren existieren nur wenige, unvollständige Arbeiten (77,63). Dies liegt sicherlich mit am großen Molekulargewichtsbereich, dem die Pyrolyseprodukte angehören. Es treten sowohl leichtflüchtige Alkene und Alkadiene wie beim Polybutadien, als auch schwerflüchtige Aromaten auf, die für das Polystyrol charakteristisch sind. Aus diesem Grund ist die gaschromatographische Erfassung des Gesamtpyrolysats in einem einzigen GC-Lauf schwierig. Um sowohl leicht- als auch schwerflüchtige Substanzen gleichermaßen gut getrennt zu erhalten, wurden zwei Läufe mit verschiedenen Säulen und unter verschiedenen Bedingungen durchgeführt. Abb. 4.10 zeigt das Pyrogramm eines statistischen Butadien-Styrol-Copolymeren bei bevorzugter guter Trennung der niedermolekularen Bruchstücke. In Abb. 4.11 ist das Pyrogramm des gleichen Polymeren bei besonderer Berücksichtigung der schwerflüchtigen Verbindungen zu sehen. Tab. 4.4 enthält die Zuordnung der in den Abb. 4.9 und 4.10 nummerierten Peaks.

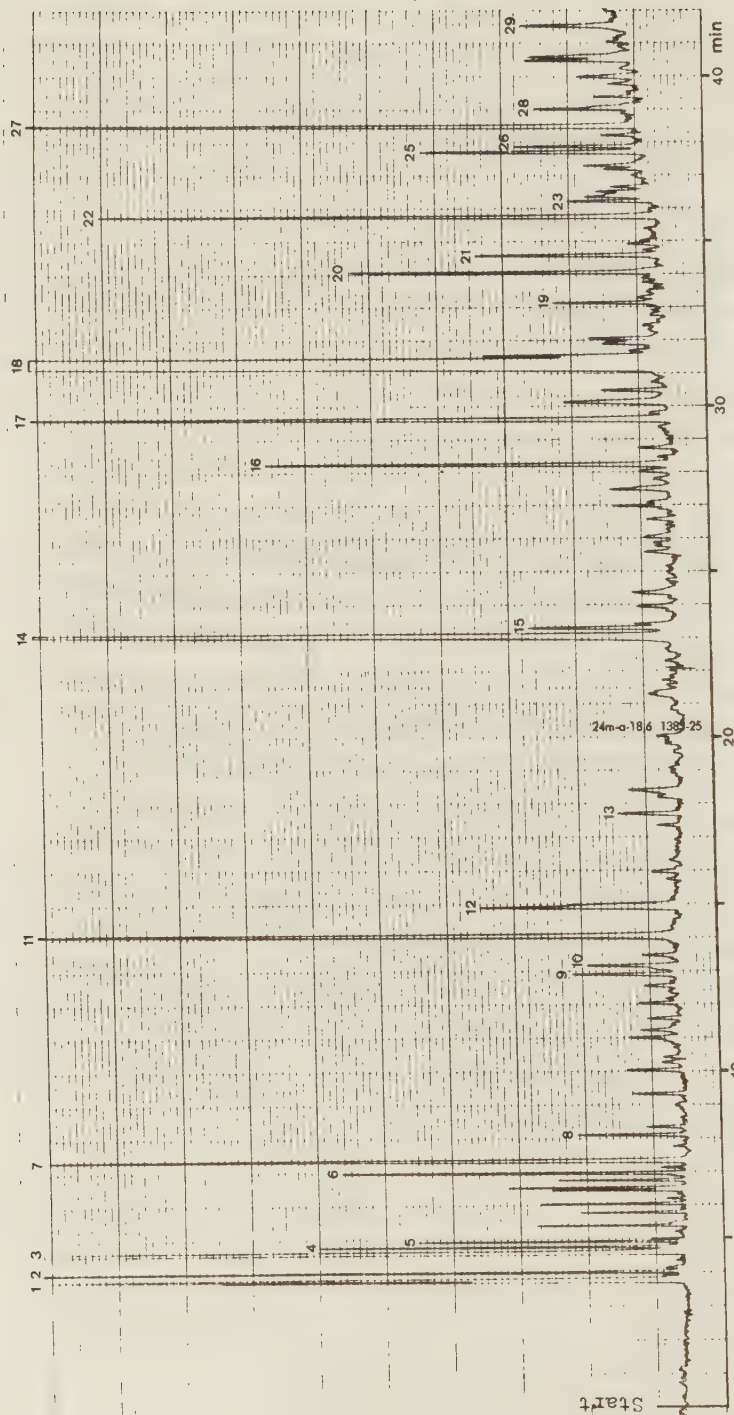


Abb. 4.10 Pyrogramm des statistischen Butadien-Styrol-Copolymeren 3b (3mg)

Pyrolysebedingungen: 4 s; 800°C, 50 m Glaskapillarsäule, OV 101

Temperaturprogramm: 15 min isotherm 20°C, anschließend 20-250°C - 5°/min

(Zuordnung siehe Tab. 4.4)

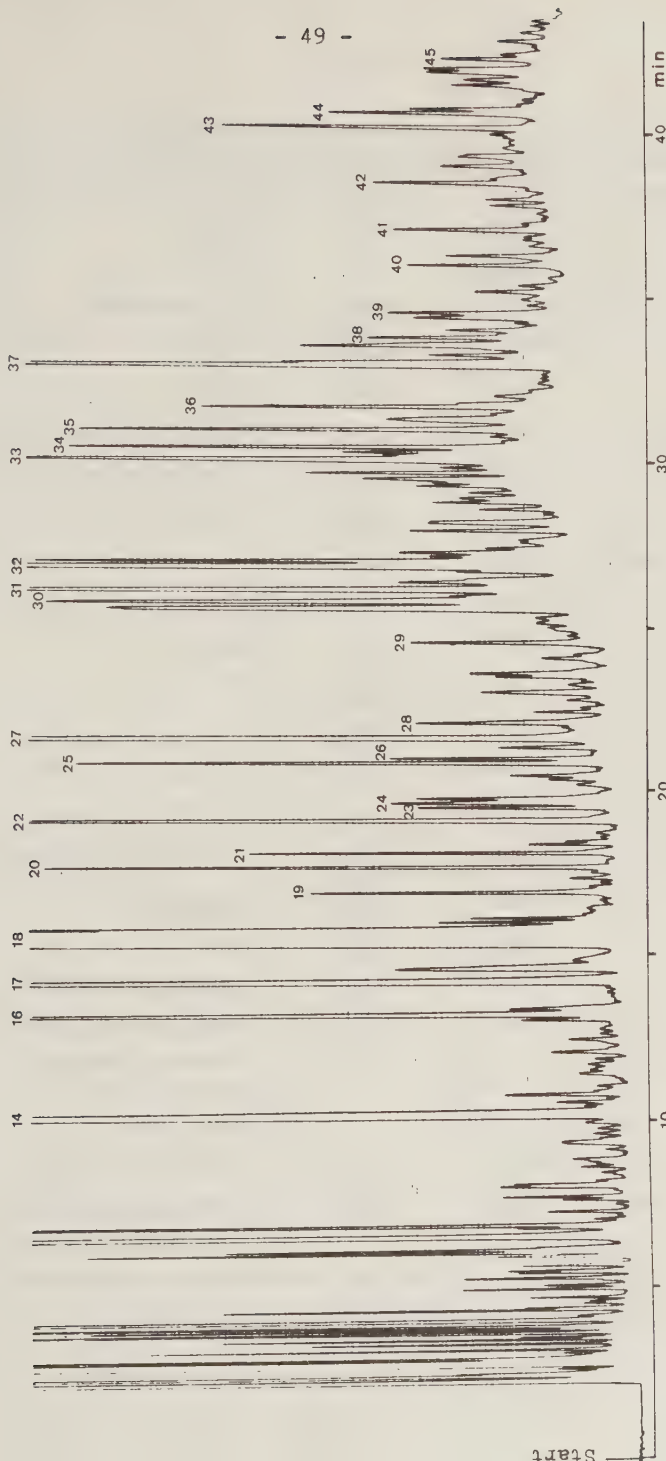


Abb. 4.11 Pyrogramm des statistischen Butadien-Styrol-Copolymere 3b (3 mg)  
 Pyrolysebedingungen: 4 s; 800°C, 40 m Glaskapillarsäule, OV 101  
 Temperaturprogramm: 20-250°C - 5°/min, (Zuordnung siehe Tab. 4.4)

| Peak-Nr. | Molmasse | Bruttoformel | Verbindung                                                              |
|----------|----------|--------------|-------------------------------------------------------------------------|
| 1        | 28       | $C_2H_4$     | Äthen                                                                   |
| 2        | 42       | $C_3H_6$     | Propen                                                                  |
| 3        | 54       | $C_4H_6$     | 1,3-Butadien                                                            |
| 4        | 56       | $C_4H_8$     | Buten                                                                   |
| 5        | 56       | $C_4H_8$     | Buten                                                                   |
| 6        | 68       | $C_5H_8$     | 1,3-Pentadien                                                           |
| 7        | 66       | $C_5H_6$     | 1,3-Cyclopentadien                                                      |
| 8        | 68       | $C_5H_8$     | Cyclopenten                                                             |
| 9        | 80       | $C_6H_8$     |                                                                         |
| 10       | 80       | $C_6H_8$     |                                                                         |
| 11       | 78       | $C_6H_6$     | Benzol                                                                  |
| 12       | 80       | $C_6H_8$     |                                                                         |
| 13       | 96       | $C_7H_{12}$  |                                                                         |
| 14       | 92       | $C_7H_8$     | Toluol                                                                  |
| 15       | 94       | $C_7H_{10}$  |                                                                         |
| 16       | 108      | $C_8H_{12}$  | 4-Vinyl-cyclohexen                                                      |
| 17       | 106      | $C_8H_{10}$  | Äthylbenzol                                                             |
| 18       | 104      | $C_8H_8$     | Styrol                                                                  |
| 19       | 120      | $C_9H_{12}$  | Isopropylbenzol ?                                                       |
| 20       | 118      | $C_9H_{10}$  | 3-Phenyl-propen-1,<br>1-Phenyl-propen-2,<br>Methyl-styrol<br>oder Indan |
| 21       | 120      | $C_9H_{12}$  | n-Propyl-benzol                                                         |
| 22       | 118      | $C_9H_{10}$  | 2-Phenyl-propen-1<br>( $\alpha$ -Methyl-styrol)                         |

Tab. 4.4 (Fortsetzung siehe nächste Seite)

| Peak-Nr. | Molmasse  | Bruttoformel                  | Verbindung                                                              |
|----------|-----------|-------------------------------|-------------------------------------------------------------------------|
| 23       | 118       | $C_9H_{10}$                   | 3-Phenyl-propen-1,<br>1-Phenyl-propen-2,<br>Methyl-styrol<br>oder Indan |
| 24       | 118       | $C_9H_{10}$                   |                                                                         |
| 25       | 118       | $C_9H_{10}$                   |                                                                         |
| 26       | 130       | $C_{10}H_{10}$                | Inden                                                                   |
| 27       | 116       | $C_9H_8$                      |                                                                         |
| 28       | 132       | $C_{10}H_{12}$                |                                                                         |
| 29       | 132       | $C_{10}H_{12}$                | 3-Phenyl-2-methyl-<br>propen-1<br>oder 1-Phenyl-<br>2-methyl-propen-1   |
| 30       | 130       | $C_{10}H_{10}$                |                                                                         |
| 31       | 130 + 146 | $C_{10}H_{10} + C_{11}H_{14}$ | 1,2-Dihydro-<br>naphthalin ?                                            |
| 32       | 128       | $C_{10}H_8$                   | Methyl-inden + ?                                                        |
| 33       | 142       | $C_{11}H_{10}$                | Naphthalin                                                              |
| 34       | 142       | $C_{11}H_{10}$                |                                                                         |
| 35       | 142       | $C_{11}H_{10}$                |                                                                         |
| 36       | 158       | $C_{12}H_{14}$                | Methyl-naphthalin<br>oder<br>Methylen-dihydro-<br>naphthalin            |
| 37       | 154       | $C_{12}H_{10}$                | 4-Phenyl-cyclo-<br>hexen                                                |
| 38       | 156       | $C_{12}H_{12}$                | Biphenyl                                                                |
| 39       | 154       | $C_{12}H_{10}$                | 6-Phenyl-1,3-<br>cyclohexadien<br>oder 6-Phenyl-1,4-<br>cyclohexadien   |
| 40       | 168       | $C_{13}H_{12}$                | Acenaphthen                                                             |
| 41       | 182       | $C_{14}H_{14}$                | Methyl-biphenyl ?                                                       |
|          |           |                               | 1,2-Diphenyl-äthan                                                      |

Tab. 4.4 (Fortsetzung siehe nächste Seite)

| Peak-Nr. | Molmasse | Bruttoformel   | Verbindung          |
|----------|----------|----------------|---------------------|
| 42       | 182      | $C_{14}H_{14}$ | Dimeres des Styrols |
| 43       | 212      | $C_{16}H_{20}$ |                     |
| 44       | 196      | $C_{15}H_{16}$ |                     |
| 45       | 208      | $C_{16}H_{16}$ |                     |

Tab. 4.4 Pyrolyseprodukte des statistischen  
Butadien-Styrol-Copolymeren 3b (Fortsetzung)

Die Tabelle zeigt, daß das Styroldimere so gut wie verschwunden ist (Peak Nr. 45). Dafür tauchen Bruchstücke neu auf, die als Kombination von Styrol und Butadien anzusehen sind und im Styrolpyrolysat nicht auftauchen, z.B. 4-Phenyl-cyclohexen (Peak Nr. 36) oder ein Phenyl-cyclohexadien (Peak Nr. 38). Außerdem ist die Intensität von Bruchstücken wie Inden oder Methylin den stark erhöht, da durch das Vorhandensein längerer Kettensequenzen ohne Phenylsubstituenten deren Bildung begünstigt wird.

## 5. Identifizierung der Pyrolyseprodukte durch Retentionsindices

### 5.1. Das Kováts-System

Wie bereits in Abschnitt 4.2 beschrieben, reichen Massenspektren allein bei der Identifizierung von Kohlenwasserstoffen in vielen Fällen nicht aus. So zeigen besonders Isomere sehr oft nahezu identische Massenspektren (siehe Abb. 4.2). In diesen Fällen kann man sich das unterschiedliche Retentionsverhalten dieser Substanzen für die Zuordnung zunutze machen.

Im einfachsten Fall kann man unter gleichen Bedingungen die infrage kommenden Substanzen chromatographieren, und die Retentionszeiten mit denen der zu identifizierenden Produkte vergleichen. Eine zweite Möglichkeit besteht in der Zugabe der vermuteten Substanz zum Analysengemisch (in diesem Fall Beimischung zum Polymeren vor der Pyrolyse). Eine Vergrößerung des Peaks unbekannter Struktur würde dann die Identität anzeigen. In beiden Fällen setzt dies allerdings voraus, daß Vergleichssubstanzen mit den vermuteten Strukturen zugänglich sind, was sicherlich eine große Einschränkung bedeutet.

Diese Schwierigkeiten können vermindert werden, wenn man die Retentionsdaten in Beziehung zu Retentionsdaten leicht zugänglicher und einfacher Substanzen setzt. So führte z.B. Smith ein System

ein, bei dem ein relativer Retentionswert für eine Substanz dadurch erhalten wird, daß man die Retentionszeit der Substanz auf die Retentionszeit von n-Nonan bezieht.

Die heute gängigste und allgemein akzeptierte Methode ist die von Kováts (79) eingeführte Bestimmung von Retentionsindices. Hierbei wird die lineare Abhängigkeit des Logarithmus der reduzierten Retentionszeiten von der Anzahl der C-Atome in homologen Reihen bei isothermer Arbeitsweise benutzt. Bei der Berechnung von Kováts-Indices wird den n-Alkanen entsprechend ihrer C-Zahl n definitionsgemäß der Index  $100\ n$  zugeordnet (z.B. Methan: 100, Pentan: 500, u.s.w.). Der Retentionsindex I einer Substanz mit einer Retentionszeit, die zwischen den Retentionszeiten der n-Alkane  $C_n$  und  $C_{n+1}$  liegt, ergibt sich dann aus der linearen Extrapolation zwischen den Logarithmen der reduzierten Retentionszeiten der n-Alkane  $C_n$  und  $C_{n+1}$ .

$$I_x = 100\ n + \frac{\lg t_r(x) - \lg t_r(C_n)}{\lg t_r(C_{n+1}) - \lg t_r(C_n)}$$

mit  $I_x$  = Retentionsindex der Substanz x

$t_r(x) = t(x) - t_0$  = reduzierte Retentionszeit für x

$t_r(C_n)$  = reduzierte Retentionszeit des

n-Alkans  $C_nH_{2n+2}$

$t(x)$  = Brutto-Retentionszeit

$t_0$  = Totzeit

Die reduzierte Retentionszeit  $t_r$  ergibt sich aus der Retentionszeit  $t$  durch Subtraktion der Totzeit  $t_0$  der Säule ( $t_r = t - t_0$ ).

Schwierigkeiten bereitet die Bestimmung der Totzeit bei Benutzung eines Flammenionisationsdetektors, wie er bei dieser Arbeit benutzt wurde. Gase wie Stickstoff oder Sauerstoff, deren Retentionszeit mit der Totzeit der Säule gleichgesetzt werden kann, werden nicht detektiert. Die Totzeit läßt sich aber aus den Retentionszeiten der Glieder einer homologen Reihe berechnen, indem man auf den hypothetischen Kohlenwasserstoff  $C_0$  extrapoliert. Eine vereinfachte Methode ist von Peterson und Hirsch (80) beschrieben. Eine andere Möglichkeit besteht darin, in erster Näherung die Retentionszeit von Methan der Totzeit gleichzusetzen.

## 5.2. Die Bestimmung von Kováts-Indices unter Zuhilfenahme beliebiger Substanzen

Bei der Bestimmung von Retentionsindices mischt man die Standardsubstanzen (n-Alkane) dem Analysengemisch zu, um so eine höhere Genauigkeit zu erzielen, als dies bei zwei getrennten Läufen der Fall ist. Dies führt bei der on-line-Pyrolyse zu Schwierigkeiten. Da die Zumischung nach durchgeführter Pyrolyse aus apparativen Gründen so gut wie unmöglich ist, bleibt nur die Zugabe der Standardsubstanzen zum Polymeren. Als unbefriedigend

muß hierbei angesehen werden:

1. Die verwendeten Standards können selbst teilweise pyrolysiert werden und verfälschen somit das Pyrogramm.
2. Es können Reaktionen der Pyrolyseprodukte des Polymeren mit den Standards bzw. deren Pyrolyseprodukten auftreten.

Voorhees et al. (81) beschrieben ein Verfahren, bei dem dem Polymeren vor der Pyrolyse Polyäthylen zugesetzt wird. Die bei der Pyrolyse des Polyäthylens entstehenden n-Alkene können als Standards zur Berechnung der Indices der Pyrolysesubstanzen benutzt werden, wenn man die Indices der n-Alkene für n-Alkane korrigiert. Auch bei dieser Methode können die oben erwähnten zwei Punkte nicht ausgeschlossen werden, so daß ein zweiter Lauf zur Ermittlung des reinen Pyrogramms notwendig ist.

Geht man davon aus, daß der Retentionsindex I eine lineare Funktion des Logarithmus der reduzierten Retentionszeit  $t_r$  ist, so kann man für den Retentionsindex I als Funktion der absoluten Retentionszeit t schreiben

$$I = A + B \lg(t - t_0) \quad (1)$$

mit A und B = const.

Lassen sich A, B, und  $t_0$  bestimmen, so ist die Funktion eindeutig festgelegt, und die Retentionsindices lassen sich als Funktionswerte berechnen.

Die Bestimmung von A, B und  $t_0$  erfolgt mit Hilfe einer Regression über die zur Eichung herangezogenen Wertepaare  $(t_i; I_i)$ .

Aus der Fehlerquadratsumme

$$\Delta = \sum_i (A + B \lg(t_i - t_0) - I_i)^2 \quad (2)$$

ergeben sich die drei partiellen Ableitungen

$$\frac{\partial \Delta}{\partial A} = 2 \sum_i (A + B \lg(t_i - t_0) - I_i) = 0 \quad (3)$$

$$\frac{\partial \Delta}{\partial B} = 2 \sum_i (A + B \lg(t_i - t_0) - I_i) \lg(t_i - t_0) = 0 \quad (4)$$

$$\frac{\partial \Delta}{\partial t_0} = 2 \sum_i (A + B \lg(t_i - t_0) - I_i) B \frac{\lg e}{t_i - t_0} = 0 \quad (5)$$

Aus Gleichung (5) ergibt sich durch Ausmultiplizieren Gleichung (6).

$$A \sum_i \frac{1}{t_i - t_0} + B \sum_i \frac{1}{t_i - t_0} \lg(t_i - t_0) - \sum_i \frac{I_i}{t_i - t_0} = 0 \quad (6)$$

A und B können durch Substitution aus (3), (4) und (5) in Abhängigkeit von  $t_0$  ausgedrückt werden. Gleichung (6) ist allerdings geschlossen nicht lösbar.

Mit Hilfe eines Rechenprogramms (siehe Anhang I) ist jedoch die Anpassung der drei Parameter durch iterative Bestimmung der Nullstelle von (6) möglich.\*

\*An dieser Stelle sei Herrn M. Wiecken für die Unterstützung bei der Erstellung des Rechenprogramms gedankt.

Da die Retentions-Indices beliebiger Substanzen definitionsgemäß Funktionswerte der Gleichung (1) sind, können für die Eichung beliebige Wertepaare ( $t_i; I_i$ ) herangezogen werden. Im nachfolgenden Abschnitt 5.3 wird gezeigt, daß eine Eichung mit Wertepaaren in regelmäßigen Abständen, wie dies bei den n-Alkanen der Fall ist, nicht notwendig ist. So erhält man z.B. recht gute Ergebnisse für den Index-Bereich 550-900, wenn man für die Eichung Cyclopenten (555.6), n-Hexan (600.0), o-Xylol (882.4) und n-Nonan (900.0) benutzt (siehe Tab. 5.3). Für Pyrolyse-Chromatogramme ergibt sich daraus, daß die Peaks nach anderen Methoden identifizierter Pyrolyseprodukte unabhängig von der Position im Chromatogramm für die Eichung des Kováts-System benutzt werden können.

Aus dieser Methode ergeben sich zwei große Vorteile für die Bestimmung von Retentionsindices aus Pyrolyse-Chromatogrammen:

1. Die Bestimmung der Totzeit, die zur Berechnung von Retentionsindices unbedingt notwendig ist, ergibt sich automatisch bei Berechnung der Eichfunktion.
2. Eine Zugabe von externen Standardsubstanzen ist nicht notwendig. Das Pyrogramm wird somit nicht verfälscht.

### 5.3. Prüfung der Leistungsfähigkeit des Systems

Abb. 5.1 zeigt einen typischen Ausdruck, wie man ihn bei der Benutzung des im Anhang aufgeführten Rechenprogramms erhält. Unter der Überschrift Eichung sind die Wertepaare aufgeführt, die zur Ermittlung der

Parameter A, B und  $t_0$  herangezogen wurden. Der zweite Teil des Protokolls enthält eine Liste der unbekannten Peaks mit Retentionszeit und Kováts-Index.

|                                                                    |           |                 |
|--------------------------------------------------------------------|-----------|-----------------|
| PHASE: SOLALAN                                                     |           | TEMP.: 85 (CRA) |
| EICHUNG                                                            |           |                 |
| RET.-ZEIT                                                          | INDEX     |                 |
| 2.09                                                               | 600.0     |                 |
| 2.59                                                               | 700.0     |                 |
| 3.68                                                               | 800.0     |                 |
| 6.08                                                               | 900.0     |                 |
| PARAMETER DER EICHFUNKTION: $T_0 = 1.67$ $A = 710.90$ $B = 293.58$ |           |                 |
| DIE RESTSTREUUNG BETRÄGT: 0.21                                     |           |                 |
| PEAK-NR.                                                           | RET.-ZEIT | INDEX           |
| 1                                                                  | 1.97      | 556.9           |
| 2                                                                  | 2.29      | 649.7           |
| 3                                                                  | 2.41      | 672.3           |
| 4                                                                  | 3.11      | 757.3           |
| 5                                                                  | 4.58      | 847.0           |
| 6                                                                  | 4.98      | 863.5           |
| 7                                                                  | 5.54      | 883.4           |

Abb. 5.1 Typischer Ausdruck des Rechenprogramms zur Bestimmung von Retentionsindices

Um zu prüfen, wie genau sich Retentionsindices mit dieser Methode bestimmen lassen, wurde ein Testgemisch aus den n-Alkanen  $C_6$  bis  $C_9$ , Cyclopenten, Benzol, Toluol, Äthylbenol, m-Xylol und o-Xylol

| Substanz    | berechnete Indexwerte der Meßreihen 1-7 |           |       |       |       |       |       |       |           |          | Literaturwert<br>nach (82) | Diff. |
|-------------|-----------------------------------------|-----------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-----------|----------|----------------------------|-------|
|             | $I_1$                                   | $I_{1to}$ | $I_2$ | $I_3$ | $I_4$ | $I_5$ | $I_6$ | $I_7$ | $\bar{I}$ | $\sigma$ |                            |       |
| Cyclopenten | 556.9                                   |           | 556.9 | 556.9 | 556.9 | 556.0 | 557.1 | 552.4 | 556.2     | 1.70     | 555.6                      | +0.6  |
| Benzol      | 649.7                                   | 651.9     | 649.7 | 649.7 | 649.7 | 650.5 | 649.7 | 647.7 | 649.5     | 0.86     | 648.9                      | +0.6  |
| Cyclohexan  | 670.5                                   | 672.4     | 672.3 | 670.6 | 670.6 | 671.4 | 670.5 | 670.6 | 670.9     | 0.68     | 672.3                      | -1.4  |
| Toluol      | 757.0                                   | 757.9     | 757.3 | 757.3 | 756.4 | 757.2 | 756.4 | 757.0 | 756.9     | 0.39     | 755.8                      | -1.1  |
| Äthylbenzol | 847.2                                   | 847.7     | 847.0 | 847.0 | 847.0 | 847.3 | 847.2 | 847.5 | 847.2     | 0.19     | 846.4                      | +0.8  |
| m-Xylol     | 863.5                                   | 863.9     | 863.5 | 863.5 | 863.5 | 863.2 | 863.3 | 863.3 | 863.4     | 0.13     | 862.3                      | +1.1  |
| o-Xylol     | 883.5                                   | 883.9     | 883.4 | 883.4 | 883.4 | 883.3 | 883.6 | 883.6 | 883.5     | 0.11     | 882.4                      | +1.1  |

Tab. 5.1 Durch Kurvenanpassung von  $I = A + B \lg(t-t_0)$  berechnete Kováts-Indices

$I_1-I_7$  = berechnete Indices der Meßreihen 1-7  
 $I_{1to}$  = durch Eichung mit n-Alkanen und Totzeitberechnung nach (80) ermittelte Indices  
 $\bar{I}$  = aus  $I_1-I_7$  gemittelte Indices  
 $\sigma$  = Standardabweichung  
 Diff. = Differenz zwischen  $\bar{I}$  und dem Literaturwert nach (82)

chromatographiert. Für die Retentionszeitbestimmung wurde ein elektronischer Integrator\* benutzt. Hierbei ist es möglich, Zeiten mit einer Genauigkeit von 1/100 min zu messen.

Tabelle 5.1 enthält die aus sieben Messreihen erhaltenen Indexwerte  $I$ . Als Säule wurde eine Glaskapillarsäule von 25 m Länge benutzt. Die stationäre Phase war Squalan; die Ofentemperatur betrug  $86 \pm 0.2^\circ\text{C}$ . In der Spalte  $I_{1t_0}$  sind die Index-Werte aufgeführt, die sich für die Meßreihe 1 bei normal üblicher Auswertung (lineare Extrapolation zwischen den zwei benachbarten n-Alkanen) unter Benutzung der Totzeitbestimmung nach Peterson und Hirsch (80) ergeben. Die Spalte Diff. gibt die Differenz zwischen dem Literaturwert und dem gemittelten Indexwert  $\bar{I}$  an.

Aus der Tabelle geht hervor, daß sich die Indexwerte  $I_1$  und  $I_{t_0}$  maximal um 2.4 Indexwerte (Benzol) unterscheiden. Bis auf Cyclohexan liegen die durch Extrapolation erhaltenen Indexwerte  $I_{t_0}$  schlechter als die durch Funktionsanpassung errechneten Werte, wenn man sie auf die Literaturwerte bezieht. Die Übereinstimmung der gemittelten Indexwerte  $\bar{I}$  mit den aus der Literatur (82) bekannten Werten ist recht gut. Die Abweichung beträgt maximal 1.4 Indexeinheiten. Die größte Standardabweichung für die Messung einer Substanz ergibt sich mit  $1.7 \pm 0.31\%$  für den Indexwert 556.2 bei sieben Messungen. Als Schätz-

\*Integrator Modell 3370 A der Firma Hewlett-Packard, Palo Alto, Calif., USA

wert der Standardabweichung für das Gesamtverfahren erhält man 0.79.

Nimmt man für die Eichung beliebige Substanzen - bei Pyrogrammen würde dies bedeuten, daß man die bekannten Hauptpyrolyseprodukte wählt - so erhält man die in Tabelle 5.2 aufgeführten Werte. Als Eichpunkte wurden die Retentionszeiten und Literatur-Indexwerte von Cyclopenten (555.6), Benzol (648.9), Toluol (755.8), Äthylbenzol (846.4) und o-Xylol (882.4) benutzt.

| Substanz         | errechnete<br>Index-Werte I | Index-Werte<br>nach (82) | Diff. |
|------------------|-----------------------------|--------------------------|-------|
| n-Hexan          | 598.9                       | 600.0*                   | -1.1  |
| Cyclohexan       | 669.6                       | 672.3                    | -2.7  |
| n-Heptan         | 699.1                       | 700.0*                   | -0.9  |
| n-Octan          | 799.0                       | 800.0*                   | -1.0  |
| m-Xylol          | 862.4                       | 862.3                    | +0.1  |
| n-Nonan          | 898.9                       | 900.0*                   | -1.1  |
| * per definition |                             |                          |       |

Tab. 5.2 Errechnete Indexwerte bei Eichung  
mit beliebigen Substanzen

Die Tabelle zeigt, daß auch bei dieser Eichung die Übereinstimmung der errechneten Indexwerte mit den Literaturwerten (bis auf Cyclohexan) gut genug ist, um eine Zuordnung vornehmen zu können. Eine weitere Bestätigung für die Genauigkeit der Berechnung der Eichfunktion zeigt der Vergleich der hierbei errech-

neten Totzeit  $t_0$  mit der Totzeit, die sich nach Peterson und Hirsch (80) aus den Retentionszeiten der n-Alkane berechnen läßt. Nach Peterson und Hirsch erhält man 1.67 min; aus der Eichfunktion ergibt sich 1.68 min.

Die Eichpunkte für die errechneten Werte in Tab. 5.2 sind einigermaßen regelmäßig über den gesamten Meßbereich verteilt. Wählt man als Eichpunkte Wertepaare, die z.B. nur am Rande des Meßbereichs liegen, so erhält man die in Tab. 5.3 zusammengefaßten Werte. Zur Eichung wurden benutzt: Cyclopenten (555.6), n-Hexan (600.0), o-Xylol (882.4) und n-Nonan (900.0).

| Substanz         | errechnete<br>Index-Werte I | Index-Werte<br>nach (82) | Diff. |
|------------------|-----------------------------|--------------------------|-------|
| Benzol           | 650.2                       | 648.9                    | +1.3  |
| Cyclohexan       | 671.2                       | 672.3                    | -1.1  |
| n-Heptan         | 700.7                       | 700.0*                   | +0.7  |
| Toluol           | 757.6                       | 755.8                    | +1.8  |
| n-Octan          | 800.3                       | 800.0*                   | +0.3  |
| Äthylbenzol      | 847.1                       | 846.4                    | +0.7  |
| m-Xylol          | 863.2                       | 862.3                    | +1.1  |
| * per definition |                             |                          |       |

Tab. 5.3 Errechnete Indexwerte bei nicht regelmäßig verteilten Eichpunkten

Es zeigt sich, daß bei einer maximalen Abweichung von 1.8 Index-Einheiten die Ermittlung der Index-Werte bei dieser Eichung genauso gut möglich ist.

Für die Anwendung der Auswertung von Pyrogrammen ergibt sich daraus, daß für die Berechnung der Eichfunktion einige wenige, bekannte Pyrolyseprodukte herangezogen werden können. Dabei ist es nicht unbedingt notwendig, daß diese regelmäßig über den Meßbereich verteilt sind.

#### 5.4 Schwierigkeiten bei der Benutzung von Literaturdaten

Der Retentions-Index einer Substanz ist zum einen eine Funktion der Säulentemperatur; zum anderen hängt er stark von der Polarität der verwendeten stationären Phase ab. Die Temperaturabhängigkeit bedeutet in der Regel kein großes Problem, da in den meisten Arbeiten, in denen Retentions-Indices veröffentlicht sind, gleichzeitig die Temperaturabhängigkeit mit angegeben ist, so daß sich die Indices für andere Arbeitstemperaturen berechnen lassen.

Ein weitaus größeres Problem stellt die Abhängigkeit der Indices von der stationären Phase dar. Wegen ihrer großen Anzahl findet man in der Literatur nicht für alle möglichen verwendeten Phasen tabellierte Retentions-Indices. Hinzu kommt, daß sehr oft spezielle und wenig verwendete Phasen für besondere Trennprobleme benutzt werden. Außerdem ist die Auswahl der untersuchten Substanzen meistens auf eine bestimmte Stoffklasse begrenzt, so daß man sich

Index-Werte der infrage kommenden Substanzen aus vielen Arbeiten zusammensuchen muß.

Ein weiterer Punkt ist, daß die exakte Bestimmung von Retentions-Indices von der Beschaffenheit der stationären Phase abhängt, und somit gut definierte Phasen aus Gründen der Reproduzierbarkeit bevorzugt werden müssen. Eine solche Phase ist für den Bereich der Kohlenwasserstoffe Squalan. Tatsächlich existiert in der Literatur auch eine große Anzahl von Arbeiten, die sich mit der Bestimmung von Indices auf Squalan beschäftigen. Für diese Arbeit war es notwendig, möglichst viele veröffentlichte Indices von Kohlenwasserstoffen in einer Arbeit zu finden, da wie oben beschrieben die Eichung der Index-Scala nicht mit den definierten Indices der n-Alkane durchgeführt wird, sondern bereits berechnete Werte benutzt werden, die nur in diesem System exakte Funktionswerte darstellen. Aus diesem Grund können mit Hilfe dieser Eichung berechnete Indices zur Identifizierung nur mit Indices der gleichen Arbeit verglichen werden. Es wurden deshalb die in der Arbeit von Hively und Hinton (82) tabellierten Indices von ca. 250 Kohlenwasserstoffen benutzt.

Die Verwendung von Squalan als stationäre Phase bringt jedoch einen großen Nachteil für die Pyrolyse-Gaschromatographie. Die Temperaturbelastbarkeit von Squalan beträgt nur maximal 120°C. D.h. hochsiedende Pyrolyseprodukte können mit dieser Phase nicht erfaßt werden. Andererseits sind Indices

von Kohlenwasserstoffen mit Index-Werten von über 1100. auch auf anderen, höher belastbaren Phasen nur vereinzelt veröffentlicht worden. Außerdem ist dies wegen der schnell ansteigenden Zahl von möglichen Kohlenwasserstoffen für höhere Molekulargewichte auch sehr schwierig. Deshalb ist eine Analyse in diesem Bereich schon wegen der fehlenden Literaturdaten unmöglich. Aus diesem Grund beschränkt sich diese Arbeit auf die Messung von Indices auf Squalan.

#### 5.5. Durch Indices identifizierte Pyrolyseprodukte

Zur Bestimmung der nachfolgenden Retentions-Indices wurde eine 100 m Stahlkapillarsäule, belegt mit Squalan, benutzt. Die Messungen wurden isotherm bei  $28^{\circ}$  (bzw.  $29^{\circ}$ )  $\pm 1^{\circ}\text{C}$  und  $86^{\circ} \pm 0.2^{\circ}\text{C}$  durchgeführt. Abb. 5.2 zeigt das Pyrogramm des Polybutadiens 2a. Die zur Eichung benutzten Peaks sind mit Buchstaben gekennzeichnet. Im einzelnen sind dies:

- A Propen, I = 286.7
- B 1,3-Cyclopentadien, I = 519.0
- C Benzol, I = 634.8
- D Toluol, I = 741.1

Die verwendeten Eichsubstanzen besitzen alle eindeutige Massenspektren, so daß die Identität gesichert ist. In Tabelle 5.4 sind die Retentionsindices der einzelnen Peaks mit ihrer Zuordnung angegeben.

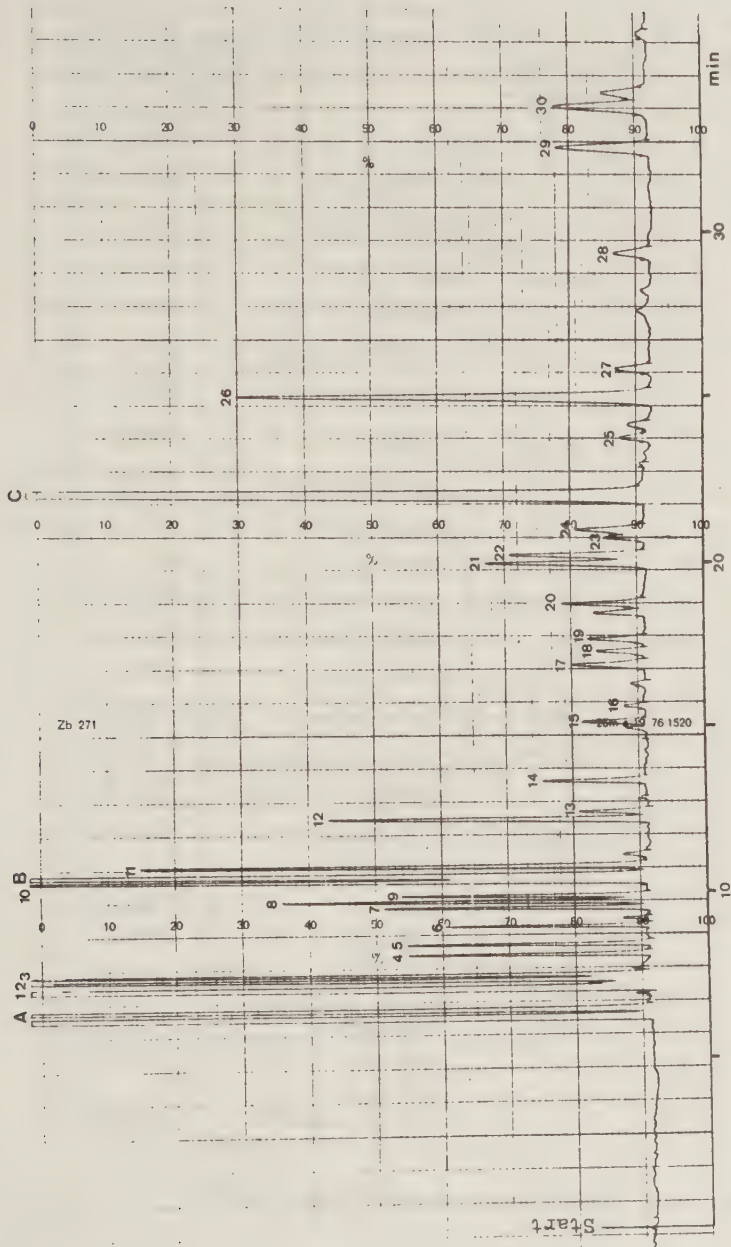


Abb. 5.2 Pyrogramm des Polybutadiens 2a, Pyrolysebedingungen: 800°C; 4 s  
100 m Stahlkapillarsäule, Squalan; Säulentemperatur: 290 ± 1°C  
(Zuordnung siehe Tab. 5.4)

| Peak-Nr. | berechneter<br>Retentions-<br>Index I | Verbindung               | Retentions-<br>Index nach<br>(82) |
|----------|---------------------------------------|--------------------------|-----------------------------------|
| 1        | 383.9                                 | 1,3-Butadien             | 385.9                             |
| 2        | 406.4                                 | trans-2-Buten            | 406.7                             |
| 3        | 416.5                                 | cis-2-Buten              | 416.5                             |
| 4        | 450.0                                 | 3-Methyl-1-buten         | 449.3                             |
| 5        | 462.7                                 | 1,4-Pentadien            | 463.4                             |
| 6        | 482.1                                 | 1-Penten                 | 481.1                             |
| 7        | 497.8                                 | Isopren                  | 496.5                             |
| 8        | 502.8                                 | trans-2-Penten           | 501.2                             |
| 9        | 506.6                                 | cis-2-Penten             | 505.1                             |
| 10       | 516.1                                 | 1-trans-3-<br>Pentadien  | 515.2                             |
| 11       | 525.1                                 | 1-cis-3-Penta-<br>dien   | 524.0                             |
| 12       | 548.1                                 | Cyclopenten              | 547.0                             |
| 13       | 551.5                                 | 3-Methyl-1-<br>penten    | 550.1                             |
| 14       | 563.7                                 | 1,5-Hexadien             | 563.4                             |
| 15       | 583.7                                 | 1-trans-4-Hexa-<br>dien  | 582.9                             |
|          |                                       | 1-Hexen                  | 581.9                             |
| 16       | 588.3                                 | 1-cis-4-Hexadien         | 587.9                             |
| 17       | 599.1                                 | 2-Methyl-2-<br>penten    | 598.0                             |
|          |                                       | 2-Äthyl-<br>1,3-butadien | 598.6                             |

Tab. 5.4 (Fortsetzung siehe nächste Seite)

| Peak-Nr. | berechneter Retentions-Index I | Verbindung                   | Retentions-Index nach (82) |
|----------|--------------------------------|------------------------------|----------------------------|
| 18       | 602.4                          | 3-Methyl-cis-2-penten        | 602.4                      |
|          |                                | 3-Methyl-1-cis-3-pentadien   | 600.5                      |
|          |                                | 3-Methyl-cyclopenten         | 602.5                      |
| 19       | 605.2                          | cis-2-Hexen                  | 603.5                      |
| 20       | 613.0                          | 1-trans-3-Hexadien           | 612.6                      |
|          |                                | 3-Methyl-trans-2-penten      | 612.9                      |
| 21       | 621.2                          | 2-Methyl-1,3-cyclopentadien  | 621.3                      |
| 22       | 623.2                          | 1-cis-3-Hexadien             | 622.4                      |
| 23       | 626.7                          | 2-Methyl-1-trans-3-pentadien | 626.5                      |
| 24       | 628.2                          | 4-Methyl-1,3-pentadien       | 628.0                      |
| 25       | 643.6                          | 1-Methyl-cyclopenten         | 642.5                      |
|          |                                | 3-Methyl-1-hexen             | 643.2                      |
|          |                                | trans-2-trans-4-Hexadien     | 645.3                      |
| 26       | 649.5                          | 1,3-Cyclohexadien            | 649.6                      |
| 27       | 653.6                          | cis-2-trans-4-Hexadien       | 653.4                      |
| 28       | 668.3                          | Cyclohexen                   | 667.4                      |

Tab. 5.4 (Fortsetzung siehe nächste Seite)

| Peak-Nr. | berechneter Retentions-Index I | Verbindung             | Retentions-Index nach (82) |
|----------|--------------------------------|------------------------|----------------------------|
| 29       | 679.7                          | 2-Methyl-1-hexen       | 677.8                      |
|          |                                | 1-Hepten               | 681.5                      |
|          |                                | 2,5-Norbornadien       | 678.3                      |
| 30       | 684.0                          | 1,4-Cyclohexadien      | 685.5                      |
|          |                                | 3-Methyl-trans-3-hexen | 684.8                      |

Tab. 5.4 Retentions-Indices und Identifizierung der Pyrolyseprodukte des Polybutadiens 2a aus Abb. 5.2, Säulentemperatur:  $290 \pm 1^\circ\text{C}$ ; Phase: Squalan

Der Mittelwert der Abweichungen der errechneten Indexwerte von den Literaturwerten beträgt 0.75 Indexeinheiten bei einer maximalen Abweichung von 2.0.

Zur Bestimmung der Indices der höher siedenden Pyrolyseprodukte wurde das gleiche Pyrolysat zusätzlich bei  $86^\circ\text{C}$  chromatographiert. Die Ergebnisse sind in Abb. 5.3 und Tab. 5.5 zusammengefaßt.

Zur Eichung wurden benutzt:

- A 1,3-Cyclopentadien, I = 529.8
- B Benzol, I = 648.9
- C Toluol, I = 755.8
- D 4-Vinyl-cyclohexen, I = 830.6
- E Styrol, I = 874.3

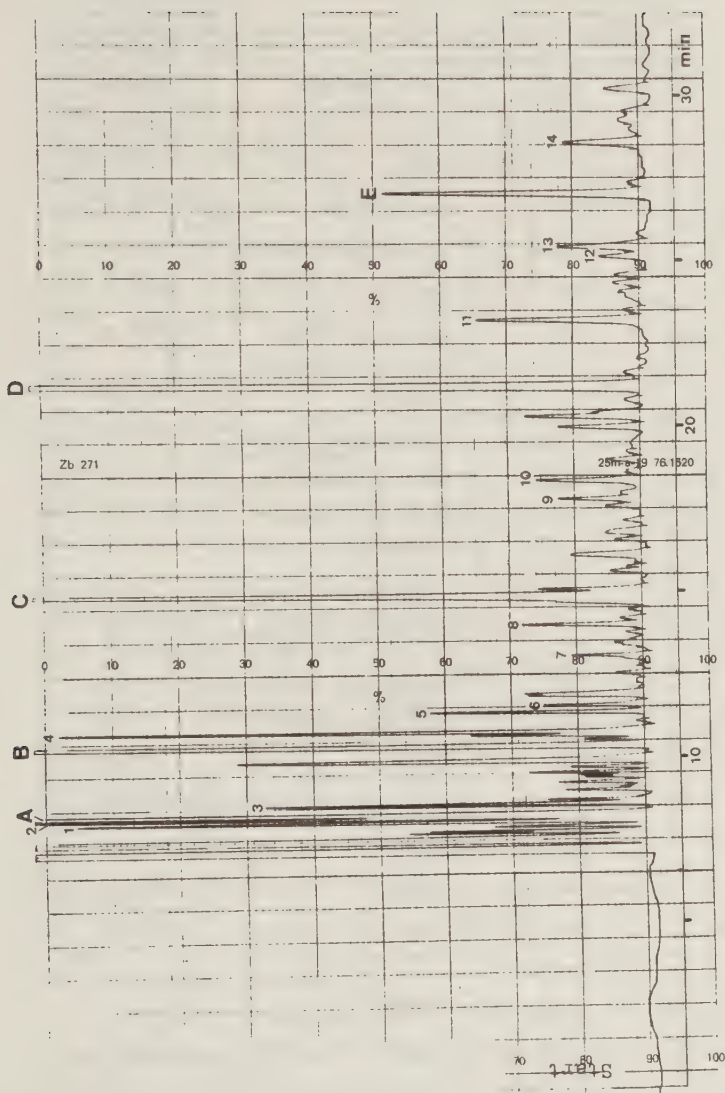


Abb. 5.3 Pyrogramm des Polybutadiens 2a, Pyrolysebedingungen: 800°C; 4 s  
 100 m Stahlkapillarsäule, Squalan; Säulentemperatur: 86 $\pm$ 0.2°C  
 (Zuordnung siehe Tab. 5.5)

| Peak-Nr. | berechneter Retentions-Index I | Verbindung                                                     | Retentions-Index nach (82) |
|----------|--------------------------------|----------------------------------------------------------------|----------------------------|
| 1        | 505.5                          | cis-2-Penten                                                   | 506.8                      |
| 2        | 520.9                          | 1-trans-3-Pentadien                                            | 518.8                      |
| 3        | 557.5                          | Cyclopenten                                                    | 555.6                      |
| 4        | 663.5                          | 1,3-Cyclohexadien                                              | 663.5                      |
| 5        | 681.8                          | Cyclohexen                                                     | 681.1                      |
| 6        | 687.7                          | trans-3-Hepten<br>3-Methyl-trans-3-hexen                       | 687.8<br>686.1             |
| 7        | 723.6                          | Vinyl-cyclopentan                                              | 722.2                      |
| 8        | 741.5                          | Äthyl-cyclopentan<br>Methylen-cyclohexan                       | 741.4<br>741.0             |
| 9        | 796.3                          | 1-Methyl-1,4-cyclohexadien<br>1-Äthyl-cis-3-methyl-cyclopentan | 794.2<br>795.5             |
| 10       | 802.5                          | cis-2-trans-6-Octadien                                         | 799.9                      |
| 11       | 847.3                          | Äthylbenzol                                                    | 846.4                      |
| 12       | 861.5                          | p-Xylol                                                        | 860.2                      |
| 13       | 863.4                          | m-Xylol                                                        | 862.3                      |
| 14       | 883.4                          | o-Xylol                                                        | 882.4                      |

Tab. 5.5 Retentions-Indices und Identifizierung der Pyrolyseprodukte des Polybutadiens 2a aus Abb. 5.3, Säulentemperatur:  $86^{\circ} \pm 0.2^{\circ}\text{C}$ ; Phase: Squalan

Bei der Bestimmung der Retentions-Indices der Pyrolyseprodukte eines Butadien-Styrol-Copolymeren (3b) erhält man ähnliche Ergebnisse wie beim Polybutadien. Deshalb sei hier als Beispiel nur die Messung bei 28°C aufgeführt (Abb. 5.4 und Tab. 5.6).

Eichung:

- A Propen, I = 286.7
- B 1,3-Butadien, I = 385.8
- C 1,3-Cyclopentadien, I = 518.6
- D Benzol, I = 634.3
- E Toluol, I = 740.6

| Peak-Nr. | berechneter Retentions-Index I | Verbindung          | Retentions-Index nach (82) |
|----------|--------------------------------|---------------------|----------------------------|
| 1        | 398.4                          | Butan               | 400.0                      |
| 2        | 407.6                          | trans-2-Buten       | 406.7                      |
| 3        | 417.8                          | cis-2-Buten         | 416.5                      |
| 4        | 451.1                          | 3-Methyl-1-buten    | 449.2                      |
| 5        | 463.8                          | 1,4-Pentadien       | 463.3                      |
| 6        | 483.1                          | 1-Penten            | 481.0                      |
| 7        | 490.1                          | 2-Methyl-1-buten    | 488.1                      |
| 8        | 498.5                          | Isopren             | 496.5                      |
| 9        | 503.5                          | trans-2-Penten      | 501.1                      |
| 10       | 507.6                          | cis-2-Penten        | 505.1                      |
| 11       | 516.8                          | 1-trans-3-Pentadien | 515.2                      |
| 12       | 525.8                          | 1-cis-3-Pentadien   | 524.0                      |
| 13       | 548.8                          | Cyclopenten         | 546.9                      |

Tab. 5.6 (Fortsetzung siehe nächste Seite)

| Peak-Nr. | berechneter Retentions-Index I | Verbindung                   | Retentions-Index nach (82) |
|----------|--------------------------------|------------------------------|----------------------------|
| 14       | 552.2                          | 3-Methyl-1-penten            | 550.1                      |
| 15       | 564.3                          | 1,5-Hexadien                 | 563.3                      |
| 16       | 584.2                          | 1-trans-4-Hexadien           | 582.9                      |
| 17       | 588.9                          | 1-cis-4-Hexadien             | 587.8                      |
| 18       | 599.5                          | 2-Methyl-2-penten            | 598.0                      |
|          |                                | 2-Äthyl-1,3-buta-dien        | 598.6                      |
| 19       | 602.7                          | 3-Methyl-cis-2-penten        | 602.3                      |
|          |                                | 3-Methyl-1-cis-3-pentadien   | 600.4                      |
|          |                                | 3-Methyl-cyclo-penten        | 600.8                      |
| 20       | 605.5                          | cis-2-Hexen                  | 603.5                      |
| 21       | 613.3                          | 1-trans-3-Hexadien           | 612.5                      |
|          |                                | 3-Methyl-trans-2-penten      | 612.9                      |
| 22       | 621.7                          | 2-Methyl-1,3-cyclo-pentadien | 621.0                      |
| 23       | 623.4                          | 1-cis-3-Hexadien             | 622.5                      |
|          |                                | 1-Methyl-1,3-cyclopentadien  | 622.9                      |
| 24       | 649.4                          | 1,3-Cyclohexadien            | 649.3                      |
| 25       | 653.6                          | cis-2-trans-4-Hexadien       | 653.2                      |
| 26       | 668.2                          | Cyclohexen                   | 667.2                      |

Tab. 5.6 Retentions-Indices und Identifizierung der Pyrolyseprodukte des Butadien-Styrol-Copolymeren 3b aus Abb. 5.4, Phase: Squalan; Säulentemperatur:  $28^{\circ}\pm 1^{\circ}\text{C}$

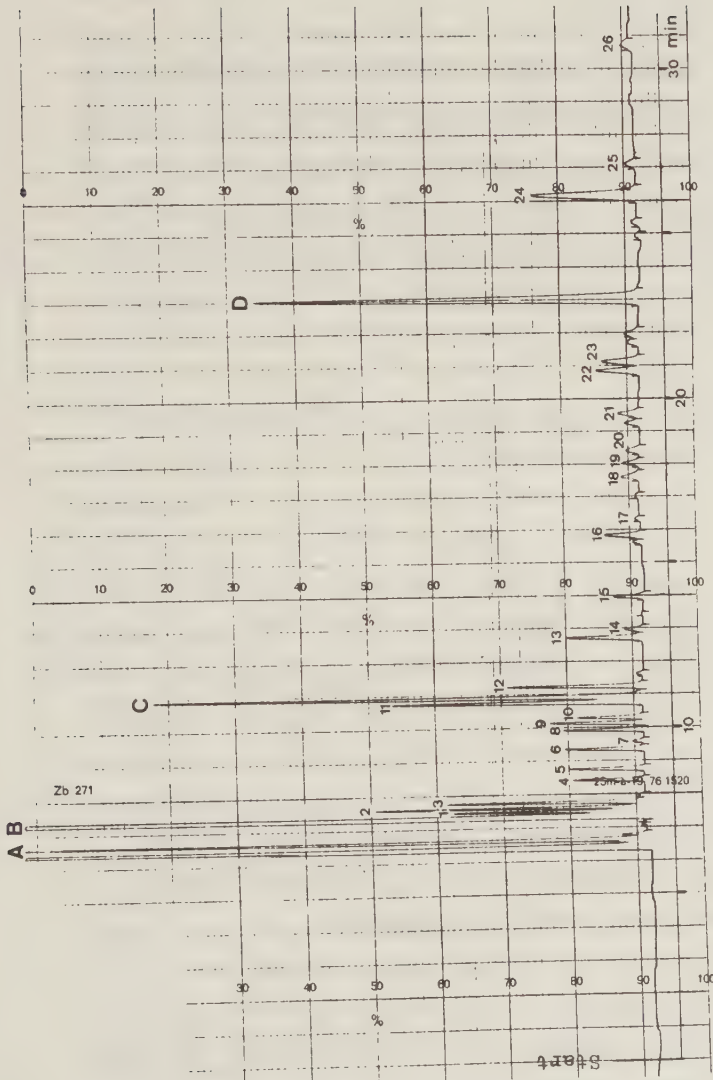


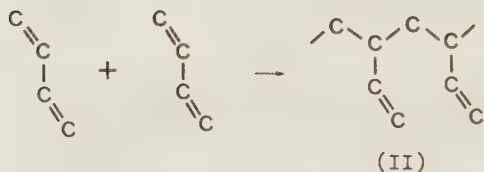
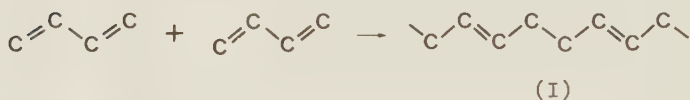
Abb. 5.4 Pyrogramm des Butadien-Styrol-Copolymeren 3b, Pyrolysebedingungen: 800°C; 4 s  
100 m Stahlkapillarsäule, Squalan; Säulentemperatur: 280 ± 1°C  
(Zuordnung siehe Tab. 5.6)

## 6. Untersuchungen zur Bestimmung von Mikrostrukturen

### 6.1. Polybutadien

#### 6.1.1. Unterschiede in den Pyrogrammen bei verschiedenen Pyrolysetemperaturen

Bei der Polymerisation von 1,3-Butadien kann es zu verschiedenen Verknüpfungen der Monomereinheiten kommen. So unterscheidet man 1,4-Verknüpfungen (I) und 1,2-Verknüpfungen (II).



Die 1,4-Verknüpfungen (I) können cis- und trans-Isomere aufweisen; bei den 1,2-Verknüpfungen sind verschiedene Taktizitäten möglich.

Die quantitative Bestimmung des 1,4- und 1,2-Anteils ist mit Hilfe der IR-Spektroskopie möglich (83).

Auch auf dem Gebiet der Pyrolyse-GC wurden Versuche unternommen, über Peakflächen-Verhältnisse im Pyro-

gramm die Anteile der verschiedenen Verknüpfungen zu bestimmen (19,20,65).

Betrachtet man die Pyrogramme zweier Polybutadiene (Abb. 6.1) mit 1,2-Gehalten von a) 10% und b) 87%, so fällt auf, daß sich bei einer angewandten Pyrolysetemperatur von 700°C die Pyrolysate sehr ähneln, und nur geringe quantitative Unterschiede vorhanden sind. Erniedrigt man die Pyrolysetemperatur auf 300°C, so verändern sich die Pyrogramme entscheidend (Abb. 6.2).

Infolge der geringeren zugeführten Energie ist die Bildung von Aromaten, wie Benzol (Peak 8) oder Toluol (Peak 10), die bei 700°C noch zu den intensivsten Bestandteilen des Pyrolysats gehören, sehr gering. Auch durch Dehydrierung entstandene Pyrolyseprodukte wie Cyclopentadien (Peak 7) nehmen in der Intensität stark ab. Weiterhin geht auch die Ausbeute an leichtflüchtigen Bestandteilen, wie Methan (Peak 1), Äthen (Peak 2), Propen (Peak 3) oder 2-Butene (Peak 5 und 6), zurück. Hauptbestandteile bei 300°C sind das Monomere (Peak 4) und das Dimere, 4-Vinyl-cyclohexen (Peak 11).

Auffallend ist auch das Auftreten einer Peakgruppe von Trimeren, die alle die Summenformel  $C_{12}H_{18}$  besitzen. Diese Trimeren werden bei 700°C nicht gebildet. Bei einer Pyrolysetemperatur von 300°C reicht die aufgebrachte Energie zwar für Bindungsbrüche in der Polymerkette aus. Ein Energieüberschuß, der wie bei 700°C z.B. zur Aromatisierung

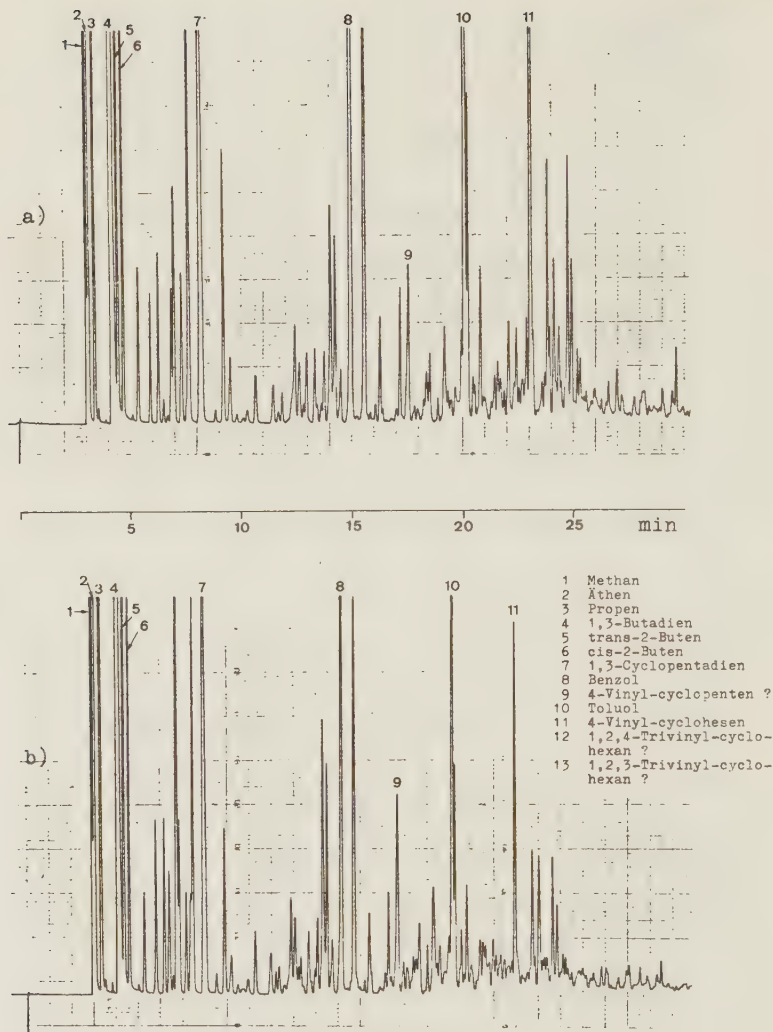


Abb. 6.1 Pyrogramme von Polybutadienen  
 Pyrolysebedingungen: 700°C; 4 s  
 40 m Glaskapillarsäule, OV 101  
 10 min isotherm 20°C, 20-250°C - 7.5°/min  
 a) Polybutadien 2a, 10% 1,2-Gehalt  
 b) Polybutadien 2d, 87% 1,2-Gehalt

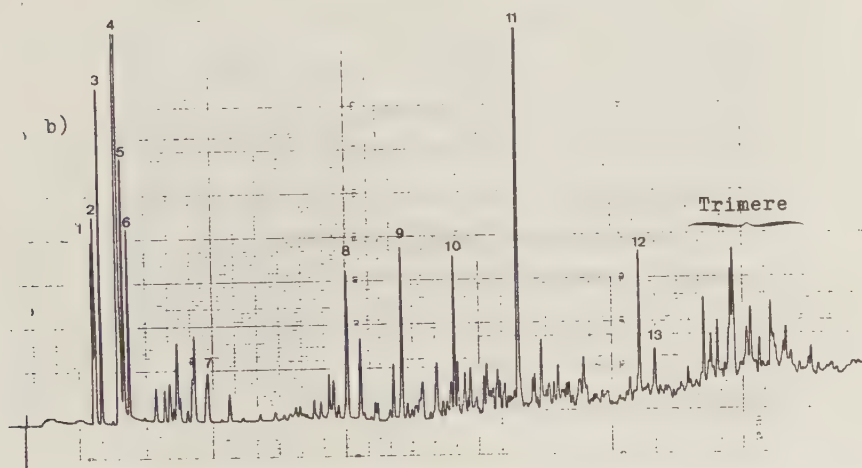
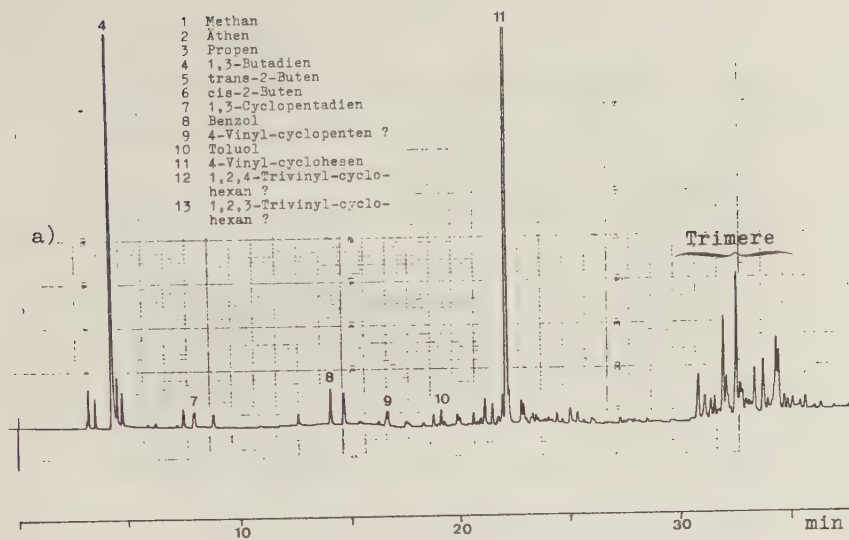


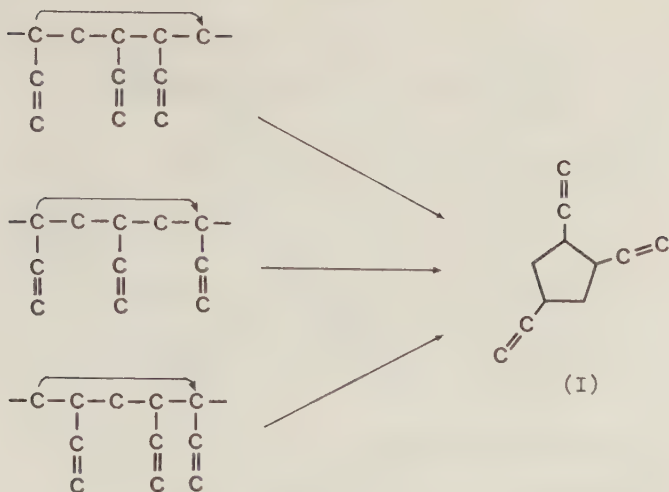
Abb. 6.2 Pyrogramme von Polybutadienen  
 Pyrolysebedingungen: 300°C; 4 s  
 40 m Glaskapillarsäule, OV 101  
 10 min isotherm 20°C, 20-250°C - 7,5°/min  
 a) Polybutadien 2a, 10% 1,2-Gehalt  
 b) Polybutadien 2d, 87% 1,2-Gehalt

führt, ist dagegen nicht vorhanden. Deshalb kann man davon ausgehen, daß die bei 300°C auftretenden Bruchstücke sicherlich eher die ursprüngliche Mikrostruktur des Polymeren widerspiegeln, als dies bei höheren Pyrolysetemperaturen der Fall ist.

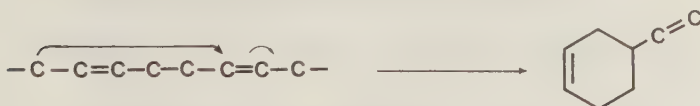
Vergleicht man die Pyrogramme der beiden Polybutadiene bei einer Pyrolysetemperatur von 300°C (Abb. 6.2), so stellt man fest, daß im Gegensatz zur Pyrolyse bei 700°C einige Unterscheidungsmöglichkeiten zwischen 1,2- und 1,4-Verknüpfungen vorhanden sind. Die auffälligsten hierbei sind:

1. Die Peakgruppe der Trimeren hat je nach Gehalt an 1,2- und 1,4-Verknüpfungen unterschiedliche Zusammensetzung. Eine genauere Beschreibung dieser Unterschiede erfolgt in Abschnitt 6.1.2.
2. Im Pyrolysat des Polybutadiens mit hohem Gehalt an 1,2-Strukturen treten die Peaks 12 und 13 neu auf. Ihnen sind anhand der Massenspektren mit großer Wahrscheinlichkeit die Verbindungen 1,2,4-Trivinylcyclopentan (I) und 1,2,3-Trivinylcyclopentan (II) zuzuordnen, deren Bildung sich nur aus 1,2-Verknüpfungen erklären läßt (Massenspektren siehe Anhang II a und b).

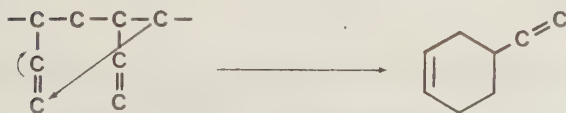


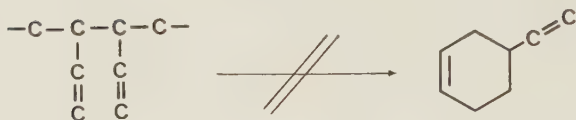


3. Das Verhältnis Dimer/Monomer (Peak 4/Peak 11) ist für das Polybutadien mit überwiegend 1,4-Verknüpfungen größer als beim 1,2-Polymeren. Dies erscheint bei der Betrachtung der Bildungsweise des Dimeren (4-Vinyl-cyclohexen) auch durchaus einleuchtend. Während sich aus der 1,4-Struktur in jedem Falle die Bildung des 4-Vinyl-cyclohexens ergibt,



ist dies bei der 1,2- Verbindung nicht in allen Fällen möglich.





Aus diesem Grund sollte man bei Polybutadienen mit 1,2-Verknüpfung eine nicht so hohe Ausbeute an 4-Vinyl-cyclohexen wie beim Polymeren mit 1,4-Verknüpfung erwarten.

4. Die Ausbeute an Benzol (Peak 8) und Toluol (Peak 10) ist bei 1,2-Verknüpfungen größer als bei 1,4-Verknüpfungen. Dies mag an der bereits vorhandenen Verzweigung in den 1,2-Strukturen liegen, da hierdurch der Ringschluß sicherlich begünstigt wird.

5. Die Intensität von Peak 9 ist beim Polymeren mit überwiegend 1,2-Verknüpfungen wesentlich größer. Aufgrund des Massenspektrums kann man mit großer Wahrscheinlichkeit annehmen, daß es sich hierbei um 4-Vinyl-cyclopenten handelt (Massenspektrum siehe Anhang II c). Die Bildung ist nur aus 1,2-Strukturen möglich.



### 6.1.2. Unterscheidung von 1,2- und 1,4-Verknüpfungen anhand der Trimeren

Wie bereits in Abb. 6.2 zu sehen ist, zeigt die Peakgruppe der Trimeren deutliche Unterschiede bei verschiedenen Gehalten an 1,4- und 1,2-Verknüpfungen. Abb. 6.3 zeigt als Ausschnitt aus dem Gesamtpyrogramm die Trimeren-Gruppe für die zwei Polybutadiene 2a und 2d mit 1,2-Gehalten von 10% (a) und 87% (b).

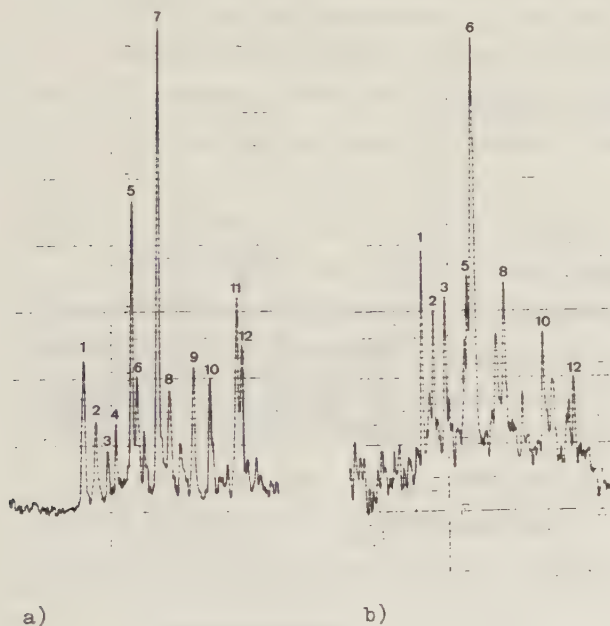
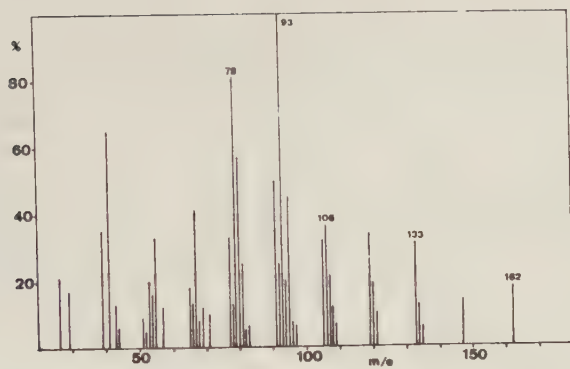


Abb. 6.3 Trimeren-Gruppe bei verschiedenen Gehalten an 1,2-Verknüpfungen, a) 10%, b) 87%

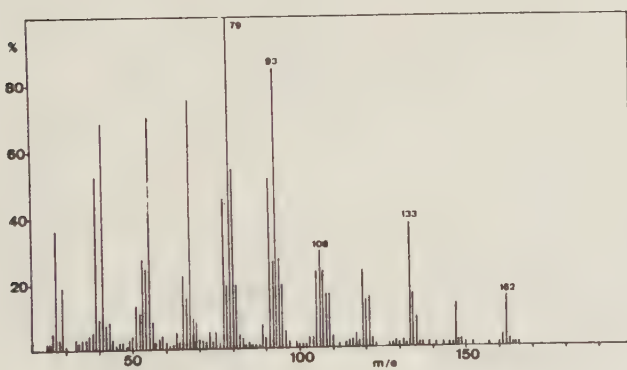
Wie man sieht, läßt sich besonders an den Intensitäten der Peaks 6 und 7 eine deutliche Unterscheidung der beiden Mikrostrukturen vornehmen. Während Peak 7 das intensivste Trimeren-Bruchstück beim 1,4-Polybutadien darstellt, ist dieser Peak beim 1,2-Polymeren nur mit geringer Intensität vorhanden. Ähnliches gilt umgekehrt für Peak 6.

Die Identifizierung dieser Peaks bereitet allerdings Schwierigkeiten. Die Massenspektren der Peaks 1-12 sind sich alle sehr ähnlich. Es handelt sich durchweg um Isomere der Bruttoformel  $C_{12}H_{18}$  mit einem Molekulargewicht von 162. Abb. 6.4 zeigt als Beispiel die Spektren von Peak 6 (a) und Peak 7 (b).

Doch auch ohne Identifizierung lassen sich die Unterschiede in der Struktur der Trimeren-Gruppe recht gut erklären. Geht man davon aus, daß sich als wahrscheinlichste Formen aus den  $C_{12}$ -Bruchstücken des Polybutadiens bevorzugt 5-, 6- und 7-Ringe bilden (84), wie dies auch beim Dimeren, 4-Vinylcyclohexen der Fall ist, so gelangt man bei den beiden Verknüpfungsarten des Polybutadiens zu folgenden möglichen Trimer-Strukturen (Abb. 6.5 und 6.6).



a) Peak 6



b) Peak 7

Abb. 6.4 Massenspektren der Peaks 6 und 7 der Trimeren-Gruppe aus Abb. 6.3

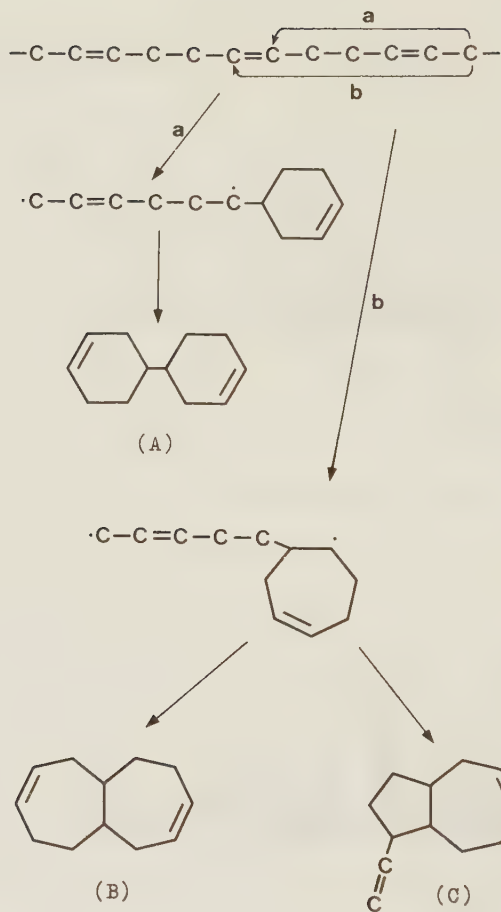


Abb. 6.5 Bildungswege von cyclischen Trimeren  
aus 1,4-Verknüpfungen

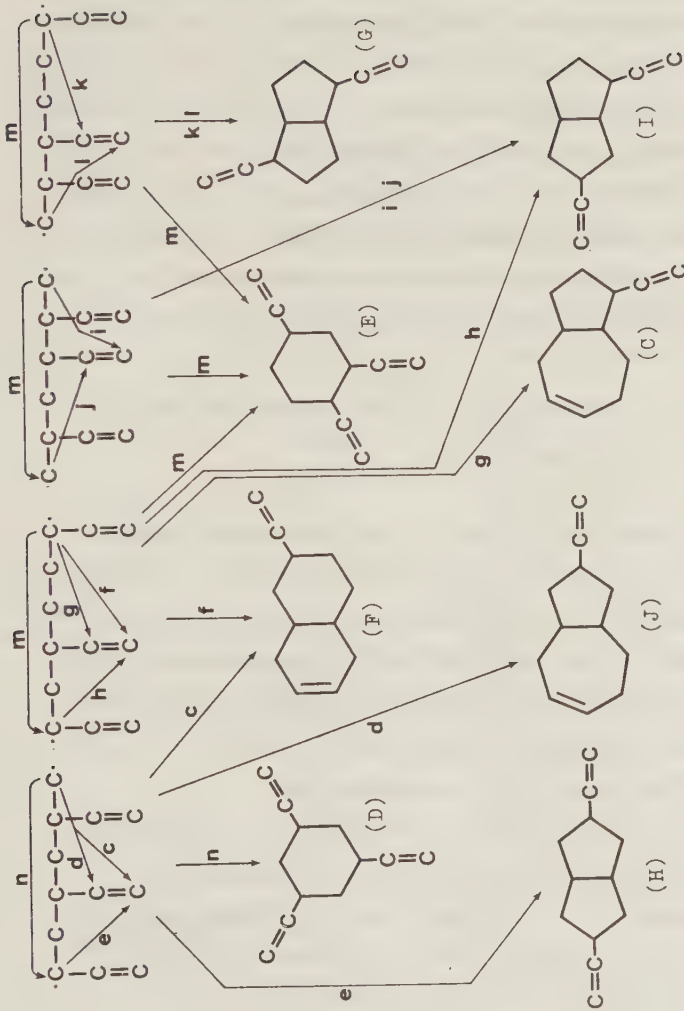


Abb. 6.6 Bildungswege von cyclischen Trimeren aus 1,2-Verknüpfungen

|   |                                  |
|---|----------------------------------|
| A | 4-(4-Cyclohexenyl)-cyclohexen    |
| B | Bicyclo[5.5.0]-dodeca-3,9-dien   |
| C | 8-Vinyl-bicyclo[5.3.0]-deca-3-en |
| D | 1,3,5-Trivinyl-cyclohexan        |
| E | 1,2,4-Trivinyl-cyclohexan        |
| F | 8-Vinyl-bicyclo[4.4.0]-dec-3-en  |
| G | 2,6-Divinyl-bicyclo[3.3.0]-octan |
| H | 3,7-Divinyl-bicyclo[3.3.0]-octan |
| I | 2,7-Divinyl-bicyclo[3.3.0]-octan |
| J | 9-Vinyl-bicyclo[5.3.0]-deca-3-en |

Tab. 6.1 Nomenklatur der Verbindungen aus Abb. 6.5  
und 6.6

Man sieht, daß bis auf (C) aus den verschiedenen Mikrostrukturen im Gegensatz zur Bildung des Dimeren (siehe 6.1.1) unterschiedliche Trimere gebildet werden können. Von daher ist die unterschiedliche Struktur der Trimeren-Gruppe durchaus verständlich. Es muß angenommen werden, daß den Peaks 1-12 einige der Verbindungen A-J zuzuordnen sind.

Da die Massenspektren der Peaks 1-12 fast identisch sind, wurde versucht, eine Identifizierung der Trimeren mit Hilfe ihres Retentionsverhaltens vorzunehmen. Verfügbar waren 1,2,4-Trivinyl-cyclohexan und Cyclo-dodeca-1,5,9-trien.

Cyclo-dodeca-1,5,9-trien

Die Bildung des Cyclo-dodeca-1,5,9-triens ist nur

aus der linearen Polymerkette des 1,4-Polybutadiens denkbar. Deswegen sollte, wenn überhaupt, dieses Trimere bevorzugt im Pyrolysat des 1,4-Polymeren auftreten. Abb. 6.7 zeigt die Trimeren-Gruppe eines mit Cyclo-dodeca-1,5,9-trien dotierten 1,4-Polybutadiens. Wie man erkennt, liegt die Retentionszeit des Cyclo-dodeca-1,5,9-triens deutlich höher als die der intensivsten Peaks der Trimeren-Gruppe. Aus diesem Grund ist die Bildung von Cyclo-dodeca-1,5,9-trien als Trimeres des Polybutadiens auszuschließen, zumal auch das Massenspektrum nicht mit den Massenspektren der auftretenden Trimeren übereinstimmt.

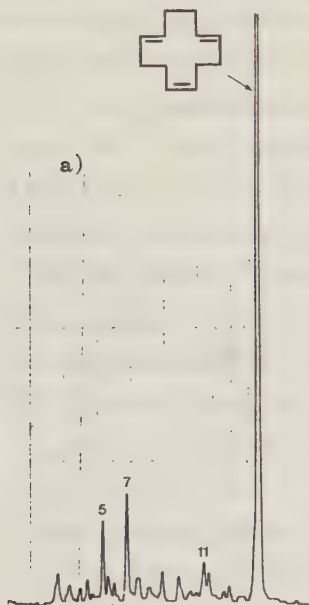


Abb. 6.7 Trimeren-Gruppe eines 1,4-Polybutadiens, dotiert mit Cyclo-dodeca-1,5,9-trien

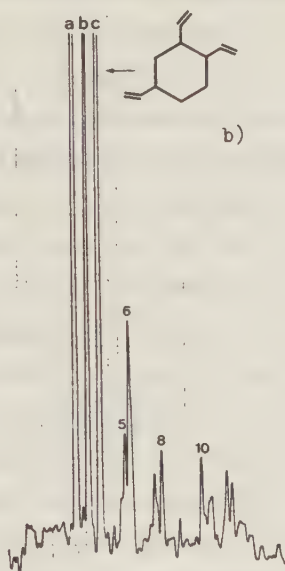


Abb. 6.8 Trimeren-Gruppe eines 1,2-Polybutadiens, dotiert mit 1,2,4-Trivinylcyclohexan

Die Nummerierung der Peaks ist identisch mit Abb. 6.3

### 1,2,4-Trivinyl-cyclohexan

Beim 1,2-Polybutadien sollte wegen der bereits vorhandenen Vinylsubstituenten in der Polymerkette die Bildung von Trivinyl-cyclohexan begünstigt sein (Abb. 6.6). In Abb. 6.8 ist die Trimeren-Gruppe eines Polybutadiens mit überwiegend 1,2-Struktur bei Dotierung mit 1,2,4-Trivinyl-cyclohexan dargestellt. Das verwendete 1,2,4-Trivinyl-cyclohexan ist ein Gemisch verschiedener cis/trans-Isomeren. Dieses stellt sich im Chromatogramm als Dreier-Peakgruppe a, b und c dar. Die Peaks a, b und c sind identisch mit den Peaks 1, 2 und 3 aus Abb. 6.3. Auch das Massenspektrum des Isomerengemisches stimmt mit den Massenspektren der Peaks 1, 2 und 3 überein (Massenspektren siehe Anhang II d, e, f und g). Im Gegensatz zu allen anderen Trimeren ist das Molekülion nur mit einer Intensität von weniger als 1% vertreten.

Es zeigt sich, daß ähnlich wie beim Dimeren auch bei der Bildung der Trimeren die Stabilisierung der Bruchstücke wahrscheinlich durch Cyclisierung zu Ringen mittlerer Größe (5, 6 und 7) stattfindet. Aus diesem Grunde kann eine Trimeren-Bildung wie in Abb. 6.5 und 6.6 durchaus angenommen werden, woraus die unterschiedliche Struktur der Trimeren-Gruppe erklärbar ist.

## 6.2. Unterscheidung von Block- und statistischen Copolymeren

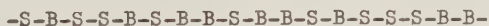
Bei Copolymeren unterscheidet man zwischen Block- und statistischen Copolymeren. Beim ersteren sind mehr oder weniger große "Blöcke" eines Monomeren mit "Blöcken" des anderen Monomeren verknüpft.  
z.B.



Das heißt, im Makromolekül überwiegen die Bindungen zwischen zwei Einheiten desselben Monomeren, während Verknüpfungsstellen zwischen zwei unterschiedlichen Monomeren dagegen vergleichsweise selten sind. Somit kommt diese Art von Copopolymeren im Grenzfall bei sehr großen Blöcken einer Mischung der zwei Polymeren sehr nahe.

Beim statistischen Copolymeren dagegen sind die unterschiedlichen Monomereinheiten ohne Ordnung über das gesamte Makromolekül verteilt.

z.B.



Hierbei treten Verknüpfungsstellen zwischen zwei unterschiedlichen Monomeren natürlich sehr häufig auf. Deswegen müßten bei der Pyrolyse zusätzlich Bruchstücke auftreten, die aus beiden Monomereinheiten oder Teilen davon bestehen, während man für das Pyrolysat eines Blockpolymeren erwarten sollte, daß es sich annähernd aus den Pyrolysaten der beiden Einzelkomponenten zusammensetzt.

Bei einer Pyrolysetemperatur von 700°C beobachtet man dies jedoch nicht. Ähnlich wie bei den beiden Isomeren des Polybutadiens treten in den Pyrogrammen von statistischem und Block-Copolymerem aus Styrol und Butadien nur geringe Intensitätsunterschiede auf.

Erniedrigt man jedoch die Pyrolysetemperatur auf 300°C, so verändern sich auch hier die Pyrogramme sehr stark (Abb. 6.9). Wie beim Polybutadien nimmt die Ausbeute an Aromaten stark ab. Hauptbestandteile sind die beiden Monomeren, 1,3-Butadien und Styrol, sowie das Dimere des Butadiens, 4-Vinylcyclohexen.

Bei einer Pyrolysetemperatur von 300°C lassen sich die Copolymeren unterscheiden. Abb. 6.10 zeigt vergleichend die Pyrogramme eines Block- und eines statistischen Copolymeren aus Butadien und Styrol. Die durch Pfeile gekennzeichneten Peaks A und B haben im Pyrogramm des statistischen Copolymeren eine weitaus größere Intensität als im Pyrogramm des Block-Copolymeren. Aus den Massenspektren (Abb. 6.11) geht eindeutig hervor, daß es sich bei A um 4-Phenylcyclohexen handelt. Dieses kann man sehr leicht aus einer Butadien- und einer Styrol-Einheit erklären.

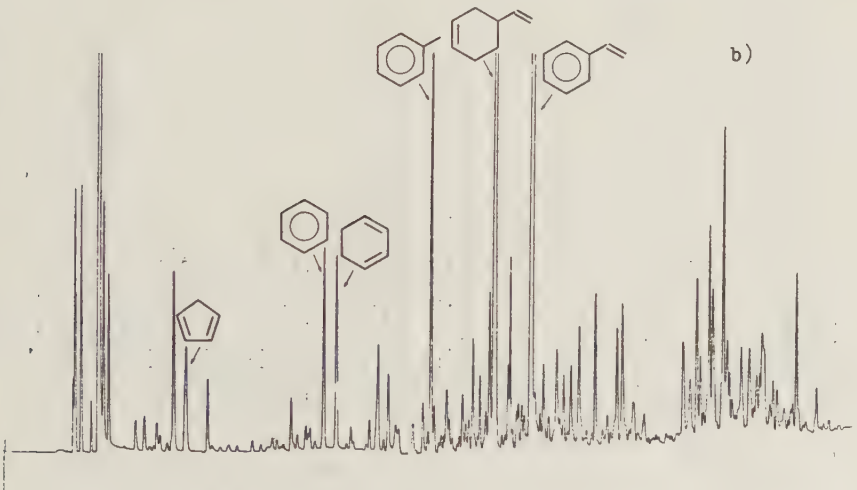
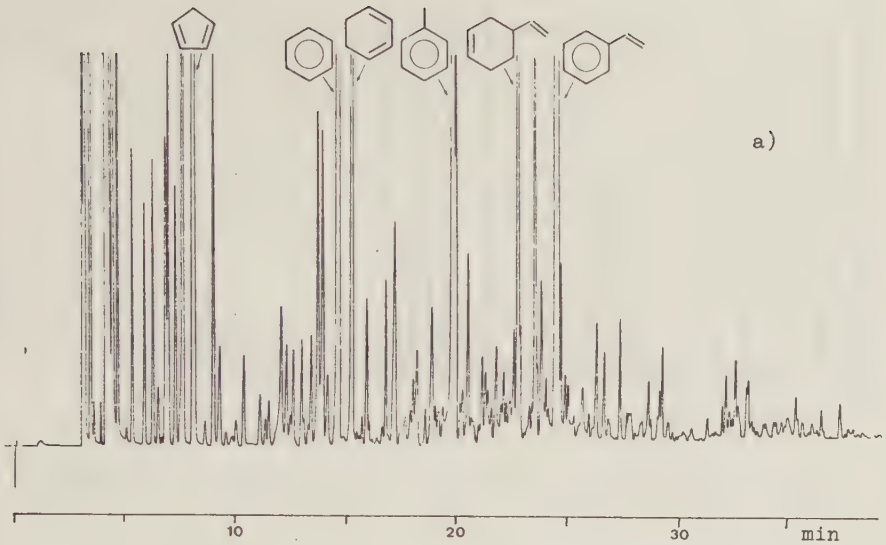


Abb. 6.9 Pyrogramme eines statistischen Butadien/Styrol-Copolymeren (4)

40 m Glaskapillarsäule, OV 101

10 min 20°C isotherm, 20-250°C - 7.5°/min

Pyrolysebedingungen: a) 700°C; 4 s

b) 300°C; 4 s

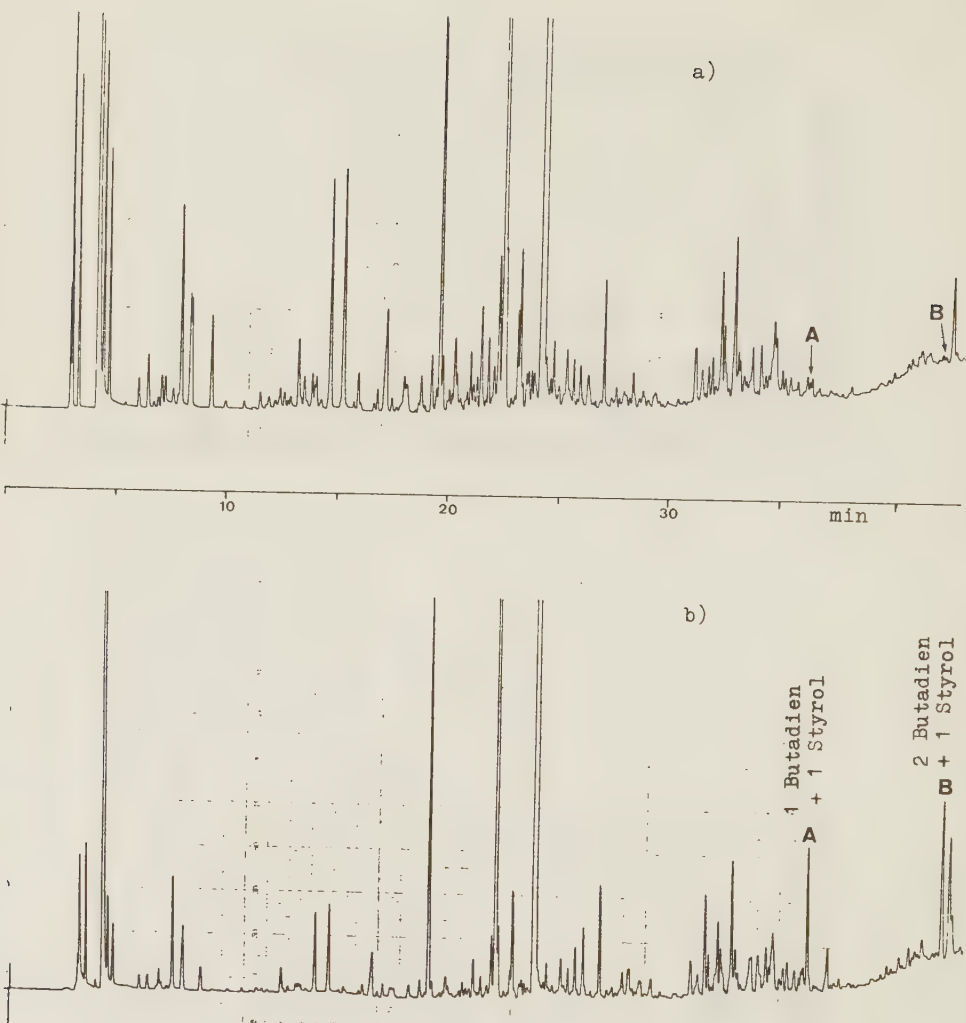


Abb. 6.10 Pyrogramme von Butadien/Styrol-Copolymeren  
 Pyrolysebedingungen: 300°C; 4 s  
 40 m Glaskapillare, OV 101  
 10 min isotherm 20°C, 20-250°C - 7.5°/min

- a) Block-Copolymer 4, 50% Butadien-Gehalt
- b) stat. Copolymer 3b, 59% Butadien-Gehalt

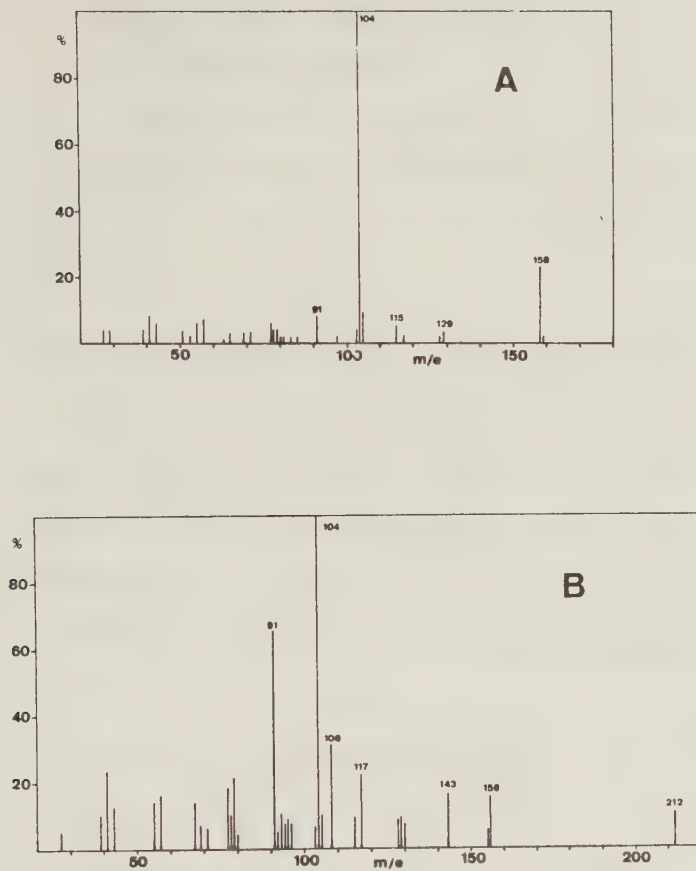
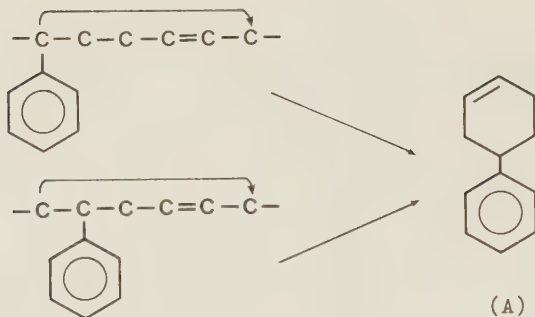
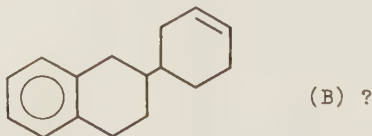


Abb. 6.11 Massenspektren der Peaks A und B aus Abb. 6.10



Das Massenspektrum von B konnte nicht zugeordnet werden. Sicher ist nur, daß es sich um die Verknüpfung von 2 Butadien-Einheiten mit 1 Styrol-Einheit handelt. Neben einem  $M^{+\bullet}$ -Peak von  $m/e = 212$  deuten auch die Fragmentationen  $m/e = 108$  (2 Butadien) und  $m/e = 104$  (Styrol) darauf hin. Als Strukturvorschlag sei hier das 4-(3-Cyclohexenyl)-1,2-benzocyclohexan genannt.



Das Vorhandensein der Peaks A und B im Pyrogramm von Butadien/Styrol-Copolymeren ermöglicht somit eine eindeutige Unterscheidung von Block- und statistischen Copolymeren. Wegen der äußerst selten auftretenden Verknüpfungsstellen von Styrol- und Butadien-Einheiten treten A und B bei Block-Copolymeren nicht auf, während im Pyrogramm des statistischen Copolymeren recht intensive Bruchstücke aus 1 Butadien- und 1 Styrol-Einheit bzw. 2 Butadien- und 1 Styrol-Einheit vorhanden sind.

### 6.3. Quantitative Bestimmung der 1,2- und 1,4- Gehalte von Polybutadienen

#### 6.3.1. Reproduzierbarkeit der quantitativen Messungen

Alle quantitativen Messungen wurden mit Hilfe eines elektronischen Integrators, Modell 3370A der Firma Hewlett-Packard , durchgeführt. Tab. 6.1 gibt die Messungen der Flächen verschiedener gut aufgelöster Peaks aus dem Pyrolysat (300°C) eines 1,4-Polybutadiens wieder. Die Intensitäten sind in Prozent bezogen auf die Gesamtfläche aller Peaks angegeben. Die Spalte v enthält die Variationskoeffizienten in Prozent.

| Verbindung         | F/F <sub>ges.</sub> [%] |      |      |      | v [%]<br>= $\sigma/\bar{x}$ |
|--------------------|-------------------------|------|------|------|-----------------------------|
|                    | 1                       | 2    | 3    | 4    |                             |
| 1,3-Butadien       | 31.6                    | 28.5 | 29.2 | 30.1 | 4.5                         |
| trans-2-Buten      | 2.58                    | 2.67 | 2.96 | 2.71 | 6.0                         |
| cis-2-Buten        | 1.97                    | 2.05 | 2.28 | 2.07 | 6.3                         |
| 1,4-Pentadien      | 0.22                    | 0.24 | 0.27 | 0.24 | 8.5                         |
| 1-Penten           | 0.44                    | 0.51 | 0.48 | 0.44 | 7.3                         |
| 1,3-Pentadien      | 1.87                    | 1.99 | 2.07 | 2.00 | 4.2                         |
| 1,3-Cyclopentadien | 1.82                    | 1.96 | 1.97 | 1.95 | 3.7                         |
| Cyclopenten        | 0.92                    | 1.00 | 1.03 | 0.95 | 5.1                         |
| Benzol             | 2.39                    | 2.62 | 2.56 | 2.45 | 4.2                         |
| 1,3-Cyclohexadien  | 2.06                    | 2.25 | 2.21 | 2.16 | 3.8                         |
| 4-Vinyl-cyclohexen | 23.6                    | 21.6 | 24.2 | 25.2 | 6.4                         |

Tab. 6.2 Reproduzierbarkeit der rel. Peakflächen verschiedener Pyrolyseprodukte eines 1,4-Polybutadiens

Die Tabelle zeigt, daß sich für diese gut aufgelösten Peaks ein Variationskoeffizient ergibt, der sich von 3.7 % (1,3-Cyclopentadien) bis 8.5 % (1,4-Pentadien) bewegt. Die ermittelten Standardabweichungen charakterisieren dabei das gesamte Verfahren von der Pyrolyse bis zur Auswertung der Peakflächen.

### 6.3.2. Abhängigkeit der Bildung von Pyrolysebruchstücken von der Verknüpfungsart. Diskussion der Bruchstückbildung

Für die nachfolgende Diskussion der Bruchstückbildung und deren Abhängigkeit von der Mikrostruktur sind im voraus einige Bemerkungen zu den Dissoziationsenergien der C-C-Bindungen im Polybutadien-Makromolekül zu machen. Grundsätzlich können beim Polybutadien drei Bindungstypen gespalten werden.

- |                       |                                                                         |
|-----------------------|-------------------------------------------------------------------------|
| 1. Vinylbindungen     | $-\text{CH}=\text{CH}\zeta\text{CH}_2-$                                 |
| 2. Allylbindungen     | $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\zeta\text{CH}_2-$                     |
| 3. bis-Allylbindungen | $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\zeta\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-$ |

Die Größe der Dissoziationsenergien dieser Bindungen läßt sich ungefähr mit den Dissoziationsenergien von Bindungen in Modellsubstanzen vergleichen, wie sie z.B. bei Yukawa (85) tabelliert sind. In Tab. 6.2 sind diese Werte zusammengefaßt.

| Verbindung                                                                              | Dissoziationsenergie<br>nach (85) |          |
|-----------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------|----------|
|                                                                                         | [kcal/mol]                        | [kJ/mol] |
| $\text{CH}_2=\text{CH}\zeta\text{CH}_2-\text{CH}_3$                                     | 90                                | 377      |
| $\text{CH}_2=\text{CH}\zeta\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$                         | 87                                | 364      |
| $\text{CH}_2=\text{CH}\zeta\text{CH}^{\text{CH}_3}_{\text{CH}_3}$                       | 85                                | 356      |
| $\text{CH}_2=\text{CH}\zeta\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$             | 86                                | 360      |
| $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\zeta\text{CH}_2-\text{CH}_3$                         | 60.5                              | 253      |
| $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\zeta\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$             | 57.5                              | 241      |
| $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\zeta\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ | 56.5                              | 237      |
| $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\zeta\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$               | 38                                | 159      |

Tab. 6.3 Dissoziationsenergien von Vinyl- und Allylbindungen

Man sieht, daß sich die Dissoziationsenergien zwar geringfügig bei Einführung eines anderen Kohlenwasserstoffrestes ändern; die Differenz zwischen einer Vinyl- und Allylbindung aber gleichbleibend ca. 30 kcal/mol beträgt. Für eine bis-Allylbindung ergibt sich eine zusätzliche Verringerung der Dissoziationsenergie von ca. 20 kcal/mol.

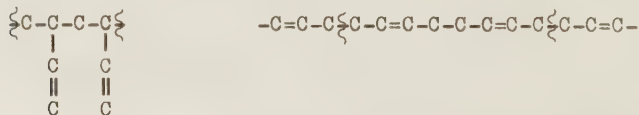
Daraus geht hervor, daß die Allyl-Bindungen zu den "Schwachstellen" im Polybutadien-Makromolekül gehören. Aus diesem Grund sollten bei geringer Pyrolyseenergie vornehmlich Bindungsbrüche an diesen bevorzugten Stellen auftreten.

Die Unterschiede zwischen den Pyrolysaten von 1,2- und 1,4-Polybutadienen sind, wie in Abschnitt 6.1.1. gezeigt, bei niedrigen Pyrolysetemperaturen charak-

teristischer und größer als bei hohen Pyrolyse-temperaturen. Deshalb wurden die quantitativen Messungen zur Mikrostrukturbestimmung an Polybutadienen bei einer Pyrolysetemperatur von 300°C durchgeführt.

Abb. 6.12 zeigt die Abhängigkeit der Ausbeute verschiedener Verbindungen vom Gehalt an 1,2-Strukturen. Im folgenden werden die Abhängigkeiten im einzelnen diskutiert.

Die bei weitem intensivsten Peaks der Pyrogramme sind die des Monomeren und des Dimeren. Während das Monomere nur eine geringe Abhängigkeit von der Mikrostruktur des Polymeren zeigt, nimmt das Dimere für steigende 1,2-Gehalte stark ab. Dies mag teilweise darauf zurückzuführen sein, daß nicht bei allen drei möglichen Anordnungen der Vinyl-Substituenten die Bildung des 4-Vinyl-cyclohexens möglich ist (siehe Abschnitt 6.1.1). Der Hauptgrund scheint allerdings folgender zu sein: Während beim 1,2-Isomeren zur Bildung des 4-Vinyl-cyclohexens zwei Allyl-Bindungen gespalten werden müssen, sind dies beim 1,4-Isomeren zwei bis-Allylbindungen.



Hieraus ergibt sich als Differenz der aufzubringenden Energie für die Bindungsbrüche ca.  $2 \cdot 60 - 2 \cdot 40 = 40 \text{ kcal/mol}$  zugunsten des 1,4-Isomeren.

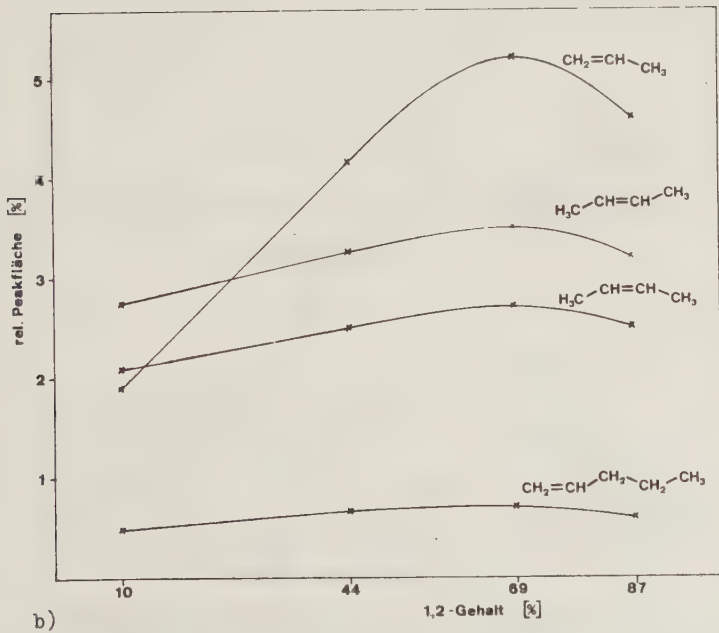
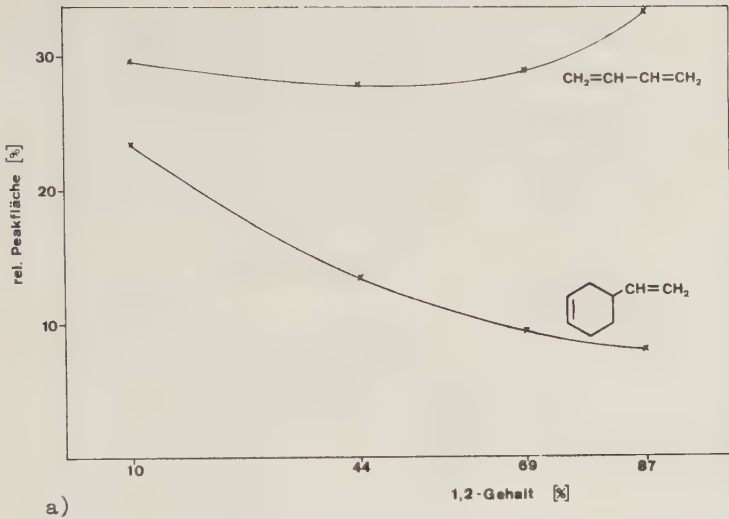


Abb. 6.12 (Fortsetzung siehe nächste Seite)

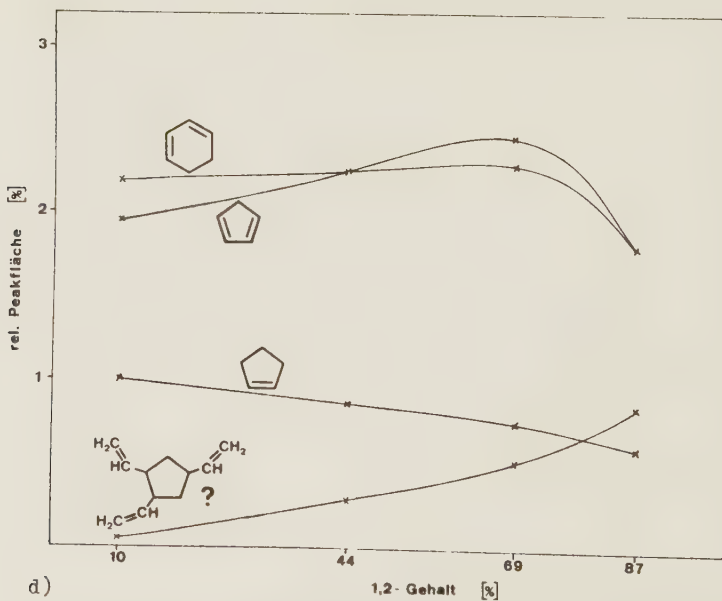
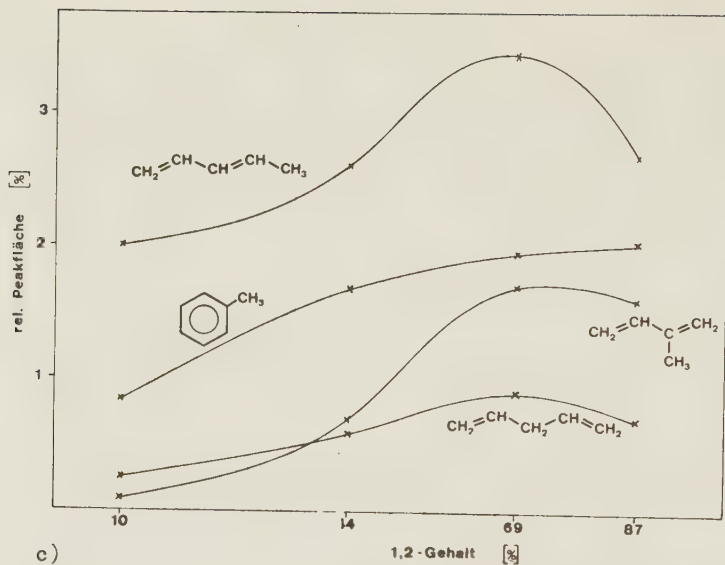
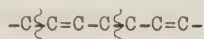
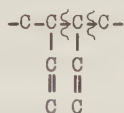
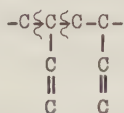


Abb. 6.12 Abhängigkeit der Ausbeute verschiedener  
a,b,c,d Verbindungen vom 1,2-Gehalt bei Polybuta-  
dienen; Pyrolysebedingungen: 300°C; 4 s

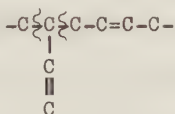
Das Propen zeigt ebenfalls eine starke Abhängigkeit von der Mikrostruktur des Polymeren. Bei hohen 1,4-Gehalten ist die Ausbeute gering. Zur Bildung eines  $C_3$ -Bruchstücks müssen hier 1 bis-Allyl- und 1 Vinylbindung gespalten werden.



Beim 1,2-Isomeren dagegen sind es 2 Allyl- oder sogar 1 Allyl- und 1 bis-Allylbindung.



Dies mag den starken Anstieg der Ausbeute zu hohen 1,2-Gehalten hin erklären. Das Maximum liegt allerdings bei ca. 70% 1,2-Gehalt. Hier ist die Bildung von Propen durch Spaltung 1 Allyl- und 1 bis-Allylbindung aus "gemischten" Verknüpfungen möglich.

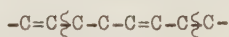


Der Kurvenverlauf der Propenausbeute läßt sich also folgendermaßen erklären. Bei reinen 1,4-Verknüpfungen ist die Ausbeute sehr gering, da neben einer Allyl- auch eine Vinylbindung gespalten werden muß. Bei zunehmendem 1,2-Gehalt muß zur Spaltung einer Allyl- und einer bis-Allylbindung wesentlich weniger Energie aufgebracht werden. Liegen reine 1,2-Verknüpfungen vor, nimmt die Ausbeute an Propen

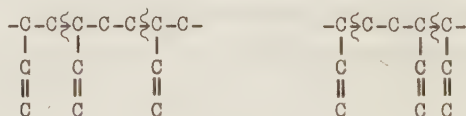
wieder etwas ab, da nur bei Kopf-Kopf-Verknüpfungen eine Allyl- und eine bis-Allylbindung gespalten werden müssen. Bei Kopf-Schwanz-Verknüpfungen ist die Spaltung von zwei Allylbindungen notwendig, was allerdings immer noch günstiger ist als die Spaltung einer Allyl- und einer Vinylbindung beim 1,4-Isomeren.

Die anderen Alkene, wie 1-Penten, cis- und trans-2-Buten zeigen nicht so große Abhängigkeiten von der Mikrostruktur, besitzen allerdings im gleichen Bereich wie das Propen ebenfalls ein Maximum.

Ähnlich wie beim Propen nimmt die Ausbeute der Pentadiene mit steigendem 1,2-Gehalt zu. Während zur Bildung des 1,3-Pentadiens bei 1,4-Verknüpfungen eine Vinyl- und eine bis-Allylbindung gespalten werden muß,

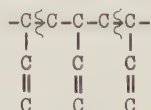


ist dies beim 1,2-Isomeren durch Spaltung von zwei Allyl- oder einer Allyl- und einer bis-Allylbindung möglich.



Für das 1,4-Pentadien gilt Ähnliches, wenn auch die Unterschiede hier nicht so groß sind wie beim 1,3-Isomeren.

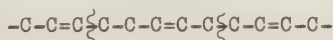
Eine starke Abhängigkeit von der Mikrostruktur zeigt verständlicherweise die Ausbeute an Isopren. Als verzweigtes Bruchstück ist die Bildung nur aus 1,2-Einheiten möglich.



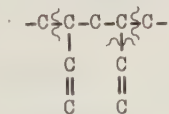
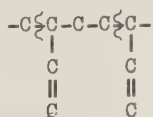
Gleiches gilt für das 1,2,4-Trivinyl-cyclopentan. Bei diesem, wie auch beim Isopren, geht die Ausbeute für 100% 1,4-Strukturen gegen null.

Bei den cyclischen Dienen, 1,3-Cyclopentadien und 1,3-Cyclohexadien, ist die Ausbeute beim 1,2-Polybutadien geringer als beim 1,4-Isomeren.

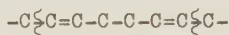
Zur Bildung des 1,3-Cyclopentadiens muß beim 1,4-Polymeren 1 Vinyl- und 1 bis-Allylbindung gespalten werden.



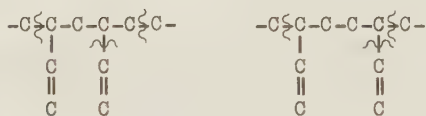
Beim 1,2-Polybutadien bedarf es bei Kopf-Kopf-verknüpften Einheiten zwar nur der Spaltung von 2 Allylbindungen, bei Kopf-Schwanz-Verknüpfungen allerdings ist die Spaltung von 2 Allyl- und 1 Vinylbindung notwendig.



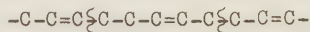
Ähnliches gilt für das 1,3-Cyclohexadien. Während beim 1,4-Polymeren 2 Vinyl-Bindungen gespalten werden müssen,



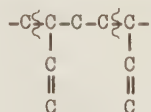
sind es bei der 1,2-Verknüpfung 2 Allyl- und 1 Vinyl-Bindung.



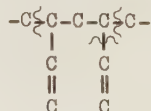
Auch die Ausbeute an Cyclopenten nimmt mit zunehmendem 1,2-Gehalt ab. Beim 1,4-Polybutadien ist zur Bildung die Spaltung 1 Vinyl- und 1 bis-Allylbindung notwendig.



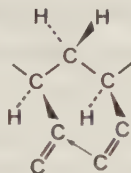
Bei 1,2-Strukturen kommen nur Kopf-Kopf-Verknüpfungen mit der Spaltung von 2 Allylbindungen aus.



In Kopf-Schwanz-verknüpften Einheiten müssen 2 Allyl- und 1 Vinylbindung gespalten werden.



Als aromatisches Bruchstück sei abschließend das Toluol aufgeführt. Die Ausbeute nimmt mit steigendem 1,2-Gehalt bis auf das Doppelte zu. Dies mag zum einen darauf zurückzuführen sein, daß die cyclische Struktur des Aromaten bereits im Polymeren vor- gebildet ist.



Zum anderen besteht auch hier in der aufzubringenden Dissoziationsenergie eine geringe Differenz zugunsten der 1,2-Verknüpfung.

Wie aus den obigen Ausführungen zu ersehen ist, lassen sich in den meisten Fällen die Abhängigkeiten der Produktausbeuten von der Mikrostruktur recht gut erklären. Dies setzt die Annahme voraus, daß bei der vergleichsweise geringen Pyrolysetemperatur von 300°C die Produktbildung von den Dissoziationsenergien im Makromolekül bestimmt wird. D.h. die aufzubringende Dissoziationsenergie stellt den größten Teil der notwendigen Energie für die Produktbildung dar. Wegen der vergleichsweise geringen zur Verfügung stehenden Energie ist somit die Bindungsspaltung der reaktionsbestimmende Schritt. Anschließende Energiegewinne, z.B. durch Resonanz, sollten im Gegensatz zur Pyro-

lyse bei höheren Pyrolysetemperaturen keinen großen Einfluß auf die Produktausbeute haben.

Will man die Abhängigkeiten der Produktausbeuten zur quantitativen Bestimmung der verschiedenen Verknüpfungsarten für Polybutadiene mit unbekannten Gehalten benutzen, so kann man im einfachsten Fall die in Abb. 6.12 dargestellten Ausbeutekurven verwenden. Wesentlich günstiger ist es jedoch, aus den Quotienten der Peakintensitäten zweier Verbindungen, die gegenläufige Ausbeutekurven zeigen, eine Eichkurve zu erstellen. Abb. 6.13 zeigt eine Eichkurve, die sich durch Division der Ausbeuten von Trivinyl-cyclopentan, das für steigende 1,2-Gehalte stark zunimmt, und 4-Vinyl-cyclohexen, das eine Abnahme der Ausbeute zeigt, ergibt.

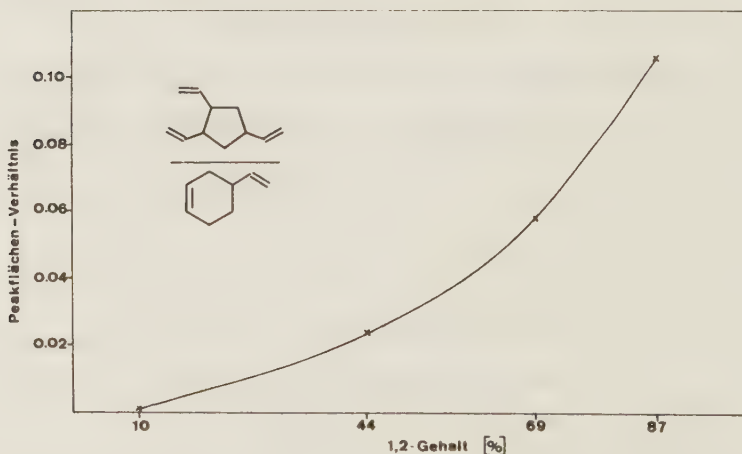
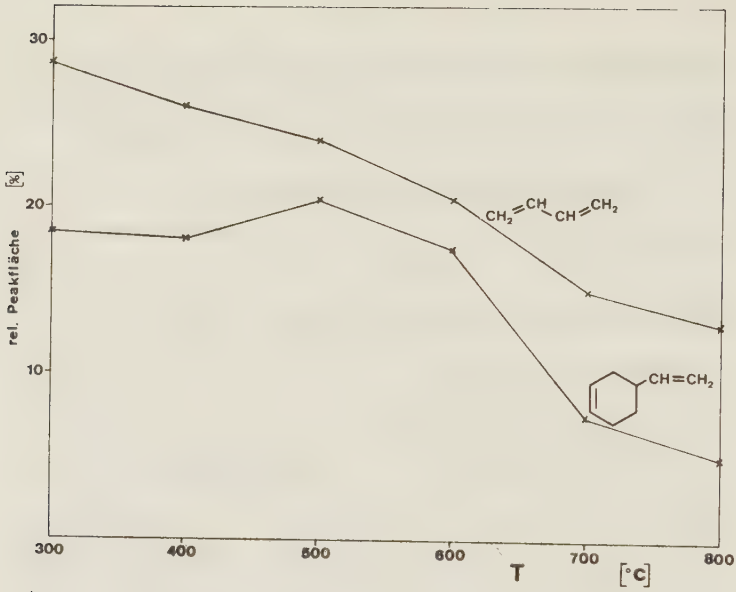


Abb. 6.13 Abhängigkeit des Verhältnisses der Peakflächen von 1,2,4-Trivinyl-cyclopentan und 4-Vinyl-cyclohexen vom 1,2-Gehalt bei Polybutadienen  
Pyrolysebedingungen: 300°C; 4 s

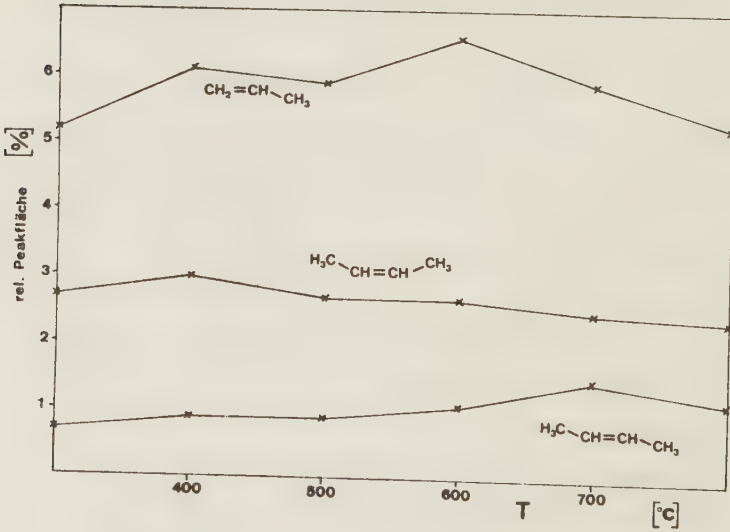
Wie man sieht, ist die Abhängigkeit bei dieser Art der Darstellung wesentlich größer als bei den Kurven in Abb. 6.12. Die Funktionswerte für 1,2-Gehalte von 10 und 87% unterscheiden sich dabei z.B. um zwei Zehnerpotenzen.

### 6.3.3. Abhängigkeit der Bruchstückbildung von der Pyrolysetemperatur und der Pyrolysezeit

Für höhere Temperaturen verschiebt sich das Gleichgewicht der entstehenden Verbindungen zugunsten von Aromaten und konjugierten Dienen. Abb. 6.14 zeigt die Temperaturabhängigkeit einiger Substanzen für ein Polybutadien (2c) mit 69% 1,2-Gehalt. Alkene, wie Propen, cis-2-Buten oder Cyclopenten, zeigen so gut wie keine Abhängigkeit. Die Ausbeute an konjugierten Dienen, wie Isopren, 1,3-Cyclohexadien oder 1,3-Cyclopentadien, nimmt mit steigender Pyrolysetemperatur zu. Bei 800°C ist die Ausbeute an Isopren oder 1,3-Cyclopentadien z.B. auf das Dreifache gegenüber 300°C angestiegen. Dies ist sicherlich mit darauf zurückzuführen, daß die Bildung bei höheren Pyrolysetemperaturen von der Resonanzstabilisierung durch die konjugierten Doppelbindungen mitbestimmt wird. D.h. wenn die zugeführte Energie weit über der für die Bindungsbrüche benötigten Dissoziationsenergie liegt, wird die Weiterreaktion der Bruchstücke zu stabilen Pyrolyseprodukten weitgehend vom Ausmaß der Stabilisierung der entstehenden Verbindungen mit abhängig sein.

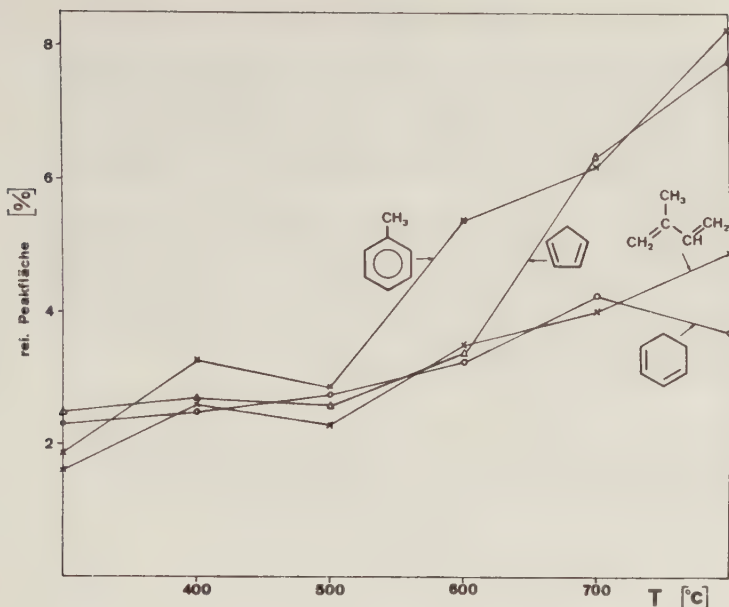


a)



b)

Abb. 6.14 (Fortsetzung siehe nächste Seite)



c)

Abb. 6.14 Abhängigkeit der Ausbeute einiger Pyrolyse-  
a,b,c produkte eines Polybutadiens (2c) mit  
69% 1,2-Gehalt; Pyrolysezeit: 4 s

Die Resonanzenergien liegen bei konjugierten Dienen in der Größenordnung von einigen kcal/mol (Isopren: 3.6 kcal/mol (86), 1,3-Cyclohexadien: 1.8 kcal/mol (87), 1,3-Cyclopentadien: 2.9 kcal/mol (87)).

Wesentlich höher ist die Resonanzenergie beim Toluol. Sie beträgt hier ca. 35 kcal/mol (87). Die Ausbeute an Toluol steigt von 2% bei 300°C um mehr als das Vierfache bis auf 8.3% bei 800°C. Der starke Anstieg der Toluol ausbeute setzt allerdings erst bei ungefähr 500°C ein. Dies ist sicherlich darauf zurückzuführen, daß die aufzubringende Energie für die Toluolbildung höher

ist als für die Bildung anderer Pyrolyseprodukte. Zu den Dissoziationsenergien kommt zusätzlich noch die Energie für die Dehydrierung. So müssen aus dem  $C_7$ -Bruchstück des Polybutadiens zwei Wasserstoffe entfernt werden.

Ähnliches gilt für das 1,3-Cyclopentadien. Auch hier setzt erst bei 500-600°C der Anstieg der Ausbeute ein, was ebenfalls auf die aufzubringende Dehydrierungsenergie zurückzuführen sein mag.

Wesentlich geringer ist bei allen Pyrolyseprodukten die Abhängigkeit von der Pyrolysezeit (Abb. 6.15).

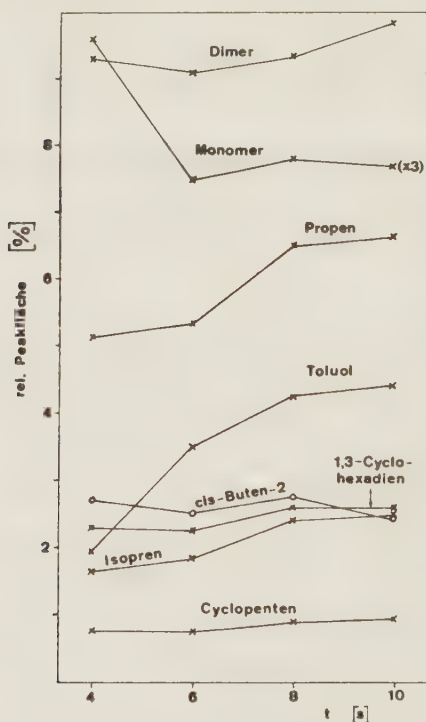


Abb. 6.15 Abhängigkeit der Ausbeute einiger Pyrolyseprodukte von der Pyrolysezeit bei einem Polybutadien (2c) mit 69% 1,2-Gehalt  
Pyrolysetemperatur: 300°C

Dies ist sicherlich darauf zurückzuführen, daß bei der verwendeten Pyrolyseapparatur ein schneller Forttransport der Pyrolyseprodukte aus der Pyrolysezone stattfindet (Strömungsgeschwindigkeit: ca. 50 ml/min, Verweilzeit  $\leq 1$  s). Dadurch wird eine weitere Energiezufuhr verhindert, und die Höhe der zugeführten Energie wird allein von der Pyrolysetemperatur bestimmt.

## 7. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde die Curie-Punkt-Pyrolyse-Technik in Kombination mit einer GC/MS-Kopplung auf die Analyse von Polymeren angewandt. Es wurden Polybutadiene, Polystyrol sowie deren Copolymere untersucht.

1. Die Pyrolyseprodukte von Polybutadien, Polystyrol und Butadien/Styrol-Copolymer wurden anhand der Massenspektren größtenteils identifiziert. Für die Oligomeren des Styrols wurde versucht, mit Hilfe der Massenspektren eine Strukturaufklärung vorzunehmen.

2. Wegen der nicht immer eindeutigen Identifizierung durch Massenspektren wurden zusätzlich die Retentionsindices der Pyrolyseprodukte ermittelt. Zu diesem Zweck wurde eine Methode entwickelt, die es gestattet, Kováts-Indices ohne die Benutzung externer Eichsubstanzen (n-Alkane) zu bestimmen. Als Eichpunkte können die Retentionszeiten und Indices beliebiger Pyrolyseprodukte benutzt werden.

3. Bei niedrigen Pyrolysetemperaturen können Unterschiede in den Mikrostrukturen von Polybutadienen (1,4- und 1,2-Verknüpfungen) durch das Auftreten strukturspezifischer Bruchstücke abgelesen werden.

4. Als besonders brauchbar für die Unterscheidung von 1,4- und 1,2-Polybutadienen erwiesen sich die

Trimeren. Es wurde versucht, die Bildung unterschiedlicher trimerer Verbindungen zu erklären. Die Bildung von 1,2,4-Trivinyl-cyclohexan und die Abwesenheit von 1,5,9-Cyclododecatrien konnten bewiesen werden.

5. Eine Unterscheidung von statistischen und Block-Copolymeren konnte bei Butadien/Styrol-Copolymeren durch das Auftreten von Bruchstücken, die sich aus einer bzw. zwei Butadien- und einer Styrol-Einheit zusammensetzen, vorgenommen werden.

6. Mit Hilfe von Messungen der Ausbeuten verschiedener Pyrolyseprodukte von Polybutadienen mit unterschiedlichen Gehalten an 1,2-Verknüpfungen lassen sich Eichkurven erstellen, die eine quantitative Analyse ermöglichen. Der Ausbeuteverlauf der meisten Verbindungen läßt sich für niedrige Pyrolysetemperaturen recht gut durch die Diskussion der Bruchstückbildung mit Hilfe von Dissoziationsenergien erklären. Zu höheren Pyrolysetemperaturen hin verschiebt sich das Gleichgewicht zwischen den entstehenden Kohlenwasserstoffen zu Gunsten von Aromaten und anderen Dehydrierungsprodukten.

8. Literaturverzeichnis

- (1) D.O. Hummel, F. Scholl  
Atlas der Kunststoffanalyse  
Carl Hanser Verlag, München  
Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr. 1968
- (2) C.J. Henniker  
Infrared Spectroscopy of Industrial Polymers  
Academic Press, London, New York 1967
- (3) H.-D.R. Schüddemage, D.O. Hummel  
Kolloid-Z., Z. Polymere 210, 103 (1966)
- (4) D.O. Hummel, H.-D.R. Schüddemage, U. Pohl  
Kolloid-Z., Z. Polymere 210, 106 (1966)
- (5) H.-D.R. Schüddemage, D.O. Hummel  
Kolloid-Z., Z. Polymere 220, 133 (1967)
- (6) C.G. Williams  
Phil. Trans. 150, 241 (1860)
- (7) H. Staudinger, A. Steinhöfer  
Liebigs Annalen 1935, 35
- (8) W.H.T. Davison, S. Slaney, A.L. Wragg  
Chemistry and Industry 1954, 1356
- (9) J. Haslam, A.R. Jeffs  
J. Appl. Chem. 7, 24 (1957)
- (10) E.A. Radell, H.C. Strutz  
Anal. Chem. 31, 1890 (1959)
- (11) N. Iglauer, F.F. Bentley  
J. Chrom. Science 12, 23 (1974)

- (12) W. Simon, H. Giacobbo  
Chemie-Ing.-Techn. 37, 709 (1965)
- (13) D. Noffz, W. Pfab  
Z. Anal. Chem. 228, 188 (1967)
- (14) D. Noffz, W. Benz, W. Pfab  
Z. Anal. Chem. 235, 121 (1968)
- (15) O. Heisz  
G-I-T Fachz. f. d. Labor. 19, 739 (1975)
- (16) N. Sellier, C.E.R. Jones, G. Guiochon  
J. Chrom. Science 13, 383 (1975)
- (17) M.M. O'Mara  
J. Polym. Science A-1, 8, 1887 (1970)
- (18) H. Feuerberg  
G-I-T Fachz. f. d. Labor. 13, 1185 (1969)
- (19) S.G. Perry  
J. Gas Chrom. 5, 77 (1967)
- (20) T. Shono, K. Shinra  
Anal. Chim. Acta 56, 303 (1971)
- (21) M. Vacherot  
J. Gas Chrom. 5, 155 (1967)
- (22) H. Ito, S. Tsuge, T. Okumoto, T. Takeuchi  
Makrom. Chem. 138, 111 (1970)
- (23) M. Seeger, E.M. Barrall  
J. Polym. Science 13, 1515 (1975)
- (24) D. Deur-Šiftar, V. Švob  
J. Chrom. 51, 59 (1970)

- (25) K.V. Alekseeva, L.P. Khramova, I.A. Strel'nikova  
Zavodskaya Laboratoriya 36, 1304 (1970)
- (26) F. Armitage  
J. Chrom. Science 9, 245 (1971)
- (27) A. Krishen, R.G. Tucker  
Anal. Chem. 46, 29 (1974)
- (28) A. Krishen  
Anal. Chem. 44, 494 (1972)
- (29) E. Blasius, H. Lohde, H. Häusler  
Z. Anal. Chem. 264, 290 (1973)
- (30) E.C. Ferlauto, M.K. Lindemann, C.A. Lucchesi,  
D.R. Gaskill  
J. Appl. Polym. Science 15, 445 (1971)
- (31) E. Cianetti, G. Pecci  
L'industria della gomma 176, 39 (1971)
- (32) K.V. Alexeeva, L.P. Khramova, L.S. Solomantina  
J. Chrom. 77, 61 (1973)
- (33) J.K. Haken, T.R. Mc Kay  
Anal. Chem. 45, 1251 (1973)
- (34) V.G. Zizin, L.Kh. Berdina, M.P. Avdeeva  
Zavodskaya Laboratoriya 36, 1307 (1970)
- (35) K.V. Alekseeva  
Zhurnal Analiticheskoi Khimii 27, 386 (1972)
- (36) V.R. Alishoyev, V.G. Berezkin, S.M. Lashova,  
G.A. Mirzabayev, G.N. Petrov, G.M. Tostopyatov,  
Ye.N. Viktorova  
Vysokomol. soyed. A13, 2777 (1971)

- (37) K.V. Alekseeva  
Zhurnal Analiticheskoi Khimii 30, 594 (1975)
- (38) H. Senoo, S. Tsuge, T. Takeuchi  
J. Chrom. Science 9, 315 (1971)
- (39) T. Takeuchi, S. Tsuge, T. Okumoto  
J. Gas Chrom. 6, 542 (1968)
- (40) J. Martinez, G. Guiochon  
J. Gas Chrom. 5, 146 (1967)
- (41) K.J. Bombaugh, C.E. Cook, B.H. Clampitt  
Anal. Chem. 35, 1835 (1963)
- (42) Y. Yamamoto, S. Tsuge, T. Takeuchi  
Macromolecules 5, 325 (1972)
- (43) F.J.E.M. Küppers, C.A.L. Bercht, C.A. Salemink,  
R.J.J.Ch. Lousberg, J.K. Terlouw, W. Heerma  
J. Chrom. 108, 375 (1975)
- (44) T.F. Brodasky  
J. Gas Chrom. 5, 311 (1967)
- (45) E.E. Medley, P.G. Simmonds, S.L. Manatt  
Biomed. Mass Spectr. 1975, 261 (1975)
- (46) E. Reiner  
J. Gas Chrom. 5, 65 (1967)
- (47) V.J. Oyanma, G.C. Carle  
J. Gas Chrom. 5, 151 (1967)
- (48) P.G. Simmonds, G.P. Shulman, C. H. Stembridge  
J. Chrom. Science 7, 36 (1969)
- (49) R.L. Levy  
J. Gas Chrom. 5, 107 (1967)

- (50) M. Dimbat, F.T. Eggertsen  
Microchem. J. 9, 500 (1965)
  
- (51) J.M. Stuart, D.A. Smith  
J. Appl. Polym. Science 9, 3195 (1965)
  
- (52) W. Simon, H. Giacobbo  
Chem.-Ing.-Techn. 37, 709 (1965)
  
- (53) C. Bühler, W. Simon  
J. Chrom. Science 8, 323 (1970)
  
- (54) W. Brunst  
Die induktive Wärmebehandlung  
Springer 1962, S. 40/45
  
- (55) G.H. Brown, C.N. Hoyler, R.A. Bierwirth  
Theory and Application of Radio-Frequency Heating  
Van Norstrand Company, New York 1947, S.27
  
- (56) R.M. Borzorth  
Ferromagnetism  
Van Norstrand Company, Toronto, New York,  
London 1951, S. 55, 714
  
- (57) R. L. Levy, D.L. Fanter, C.J. Wolf  
Anal. Chem. 44, 41 (1972)
  
- (58) C. Oertli, C. Bühler, W. Simon  
Chromatographia 6, 499 (1973)
  
- (59) G. Schomburg, H. Husmann  
Chromatographia 8, 517 (1975)
  
- (60) H.-J. Schreiber  
Dissertation, Bochum 1978

- (61) B. Kolb, G. Kemmner, K.H. Kaiser, E.W. Cieplinski,  
L.S. Ettre  
Z. Anal. Chem. 209, 302 (1965)
- (62) W.O. Mc Reynolds  
J. Chrom. Science 8, 685 (1970)
- (63) J. Zulaica, G. Guiochon  
Bull. Soc. Chim. France 1966, 1351
- (64) D. Braun, E. Čanji  
Angew. Makrom. Chem. 33, 143 (1973)
- (65) D. Braun, E. Čanji  
Angew. Makrom. Chem. 35, 27 (1974)
- (66) E. Stenhagen, S. Abrahamsson, F.W. Mc Lafferty  
Atlas of Mass Spectral Data  
Interscience Publishers, John Wiley & Sons  
New York, London, Sydney, Toronto 1969
- (67) Registry of Mass Spectral Data  
E. Stenhagen, S. Abrahamsson, F.W. Mc Lafferty  
John Wiley & Sons  
New York, London, Sydney, Toronto 1974
- (68) A. Conu, R. Massot  
Compilation of Mass Spectral Data  
Heyden & Son, London 1966
- (69) W.H. Mc Fadden  
J. Phys. Chem. 67, 1074 (1963)
- (70) M.S.-H. Lin, A.G. Harrison  
Can. J. Chem. 52, 1813 (1974)
- (71) P. Fuchs, C. Szepesy  
Chromatographia 1, 310 (1968)

- (72) S. Tsuge, T. Okumoto, T. Takeuchi  
J. Chrom. Science 7, 250 (1969)
- (73) G.M. Brauer  
J. Polym. Science C 8, 3 (1964)
- (74) T.-L. Chang, T.E. Mead  
Anal. Chem. 43, 534 (1971)
- (75) M.L. Gross, C.L. Wilkins  
Tetrah. Lett. 1969, 3875
- (76) D.J. Stein, H. Mosthaf  
Angew. Makrom. Chem. 2, 39 (1968)
- (77) M. Host, D. Deur-Siftar  
Chromatographia 5, 502 (1972)
- (78) J.F. Smith  
Chem. and Ind. 1960, 1024
- (79) E. Kováts  
Helv. Chim. Acta 41, 1915 (1958)
- (80) M.L. Peterson, J. Hirsch  
J. Lipid. Res. 1, 132 (1959)
- (81) K.J. Voorhees, F.D. Hileman, I.N. Einhorn  
Anal. Chem. 47, 2385 (1975)
- (82) R.A. Hively, R.E. Hinton  
J. Gas Chrom. 6, 203 (1968)
- (83) D. Morero  
Makrom. Chem. 61, 250 (1963)
- (84) R.T. Morrison, R.N. Boyd  
Organic Chemistry, Allyn and Bacon, Inc.,  
Boston, Second Edition, S. 279 ff

- (85) Y. Yukawa  
Handbook of Organic Structural Analysis  
W.A. Benjamin, Inc., New York-Amsterdam  
1965, S. 538
- (86) R.T. Morrison, R.N. Boyd  
Organic Chemistry, Allyn and Bacon, Inc.,  
Boston, Second Edition, S. 181, 251
- (87) G.W. Wheland  
Resonance in Organic Chemistry  
John Wiley & Sons, Inc., New York-London,  
1961, S. 80, 98
- (88) C.B. Honaker, A.D. Horton  
J. Gas Chrom. 3, 396 (1965)
- (89) J. Strassburger, G.M. Brauer, M. Tryon, A.F. Forziati  
Anal. Chem. 32, 454 (1960)
- (90) W.G. Fischer, R. Egli  
G-I-T, Fachzeitschr. f. Lab. 17, 1360 (1973)

## Anhang

### I FORTRAN-Rechenprogramm zur Bestimmung von Kováts-Indices bei Benutzung beliebiger Eichsubstanzen

Die Eingabe der zur Benutzung des Programms benötigten Daten soll an folgendem Beispiel erläutert werden.

```
SQUALAN      86
4
2.09,2.59,3.68,6.08
600,700,800,900
7
1.97,2.29,2.41,3.11,4.58,4.98,5.54
```

In der ersten Zeile wird die benutzte stationäre Phase und die Arbeitstemperatur eingegeben. Dabei stehen für den Namen der stationären Phase maximal 12 Zeichen zur Verfügung. Ist der Name kürzer als 12 Zeichen, müssen die restlichen mit Leerzeichen aufgefüllt werden. Hieran schließt sich die Eingabe der Arbeitstemperatur als dreistellige Integer-Zahl an. Im Programm wird diese Zeile als W1, W2, W3 und ITEMP in Zeile 20 eingelesen.

In der zweiten Zeile wird die Anzahl N (Zeile 60) der benutzten Eichpunkte angegeben.

Zeile drei und vier enthalten die Retentionszeiten und Retentions-Indices der Eichpunkte als Real-Zahlen.

Diese werden im Programm als X(K) und Y(K) in Zeile 80 und 100 eingelesen.

In der fünften Zeile steht die Anzahl der Peaks, für die die Indices berechnet werden sollen. Im Programm taucht dies als IANZ in Zeile 500 auf. In der sechsten Zeile werden die Retentionszeiten der unbekannten Peaks als Real-Zahlen eingegeben. Das Einlesen erfolgt als RET(K) in Zeile 520.

Als Protokoll erhält man folgenden Ausdruck.

PHASE: SQUALAN            TEMP.: 86 GRAD

EICHUNG

| RET.-ZEIT | INDEX |
|-----------|-------|
| 2.09      | 600.0 |
| 2.59      | 700.0 |
| 3.68      | 800.0 |
| 6.08      | 900.0 |

PARAMETER DER EICHFUNKTION:    To= 1.67    A= 710.90    B= 293.58

DIE RESTSTREUUNG BETRÄGT: 0.21

| PEAK-NR. | RET.-ZEIT | INDEX |
|----------|-----------|-------|
| 1        | 1.97      | 556.9 |
| 2        | 2.29      | 649.7 |
| 3        | 2.41      | 672.3 |
| 4        | 3.11      | 757.3 |
| 5        | 4.58      | 847.0 |
| 6        | 4.98      | 863.5 |
| 7        | 5.54      | 883.4 |

Protokoll des Rechenprogramms

```

000010      COMMON A,B,To
000020      READ(8,71)W1,W2,W3,ITEMP
000030  71  FORMAT(3A4,A3)
000040      REAL X(10)
000050      REAL Y(10)
000060      READ(8,20)N
000070  20  FORMAT(B)
000080      READ(8,21)(X(K),K=1,N)
000090  21  FORMAT(10B)
000100      READ(8,22)(Y(K),K=1,N)
000110  22  FORMAT(10B)
000120      EPS=0.00001
000130      UG=0
000140      CG=X(1)-0.01
000150      To=1.0
000160      XR=CG
000170      XL=UG
000180      CALL ARW(N,X,Y,YN,To,A,B)
000190      IF(YN.GT.0.)GOTO10
000200      XL=To
000210      X2=To
000220      Y2=YN
000230      To=XR
000240      X1=XR
000250      CALL ARW(N,X,Y,Y1,To,A,B)
000260      GOTO11
000270  10  X2=To
000280      XR=To
000290      Y2=YN
000300      To=XL
000310      X1=XL
000320      CALL ARW(N,X,Y,Y1,To,A,B)
000330  11  To=X2-Y2*(X2-X1)/(Y2-Y1)
000340      IF(To.GT.XR.OR.To.LT.XL)To=(XR+XL)/2
000350  14  CALL ARW(N,X,Y,YN,To,A,B)
000360      IF(YN.LE.0.)GOTO12
000370      XR=To
000380      GOTO13
000390  12  XL=To
000400  13  X1=X2
000410      X2=To
000420      Y1=Y2
000430      Y2=YN
000440      IF(XR-XL.LT.EPS)GOTO15
000450      IF(ABS(Y1-Y2).GE.1.E-50)GOTO11
000460  15  To=(XR+XL)/2
000470      CALL ARW(N,X,Y,X1,To,A,B)

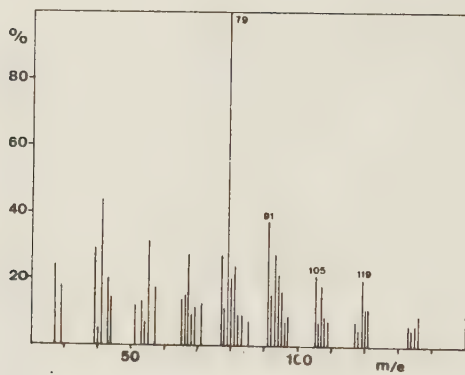
```

```

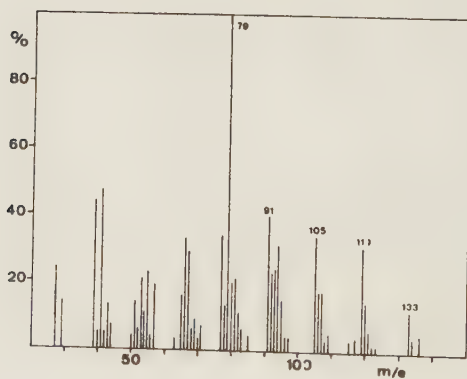
000480      REAL RET(100)
000490      REAL I(100)
000500      READ(8,30) IANZ
000510 30  FORMAT(R)
000520      READ(8,31)(RET(K),K=1,IANZ)
000530 31  FORMAT(100R)
000540      DO 32 L=1,IANZ
000550 32  I(L)=A+B*ALOG10(RET(L)-To)
000560      WRITE(9,76)W1,W2,W3,I TEMP
000570 76  FORMAT(X,'PHASE:',X,3A4,3X,'TEMP.:',X,A3,X,'GRAD')
000580      WRITE(9,77)
000590 77  FORMAT(1H0,'EICHUNG')
000600      WRITE(9,78)
000610 78  FORMAT(1H0,'RET.-ZEIT',6X,'INDEX')
000620      DO 79 L=1,N
000630      WRITE(9,80)X(L),Y(L)
000640 80  FORMAT(1H0,2X,F5.2,7X,F6.1)
000650 79  CONTINUE
000660      WRITE(9,24)To,A,B
000670 24  FORMAT(1H0,'PARAMETER DER EICHFUNKTION:',5X,'To='
000680      F,X,F6.2,2X,'A=',X,F7.2,2X,'B=',X,F7.2)
000690      SUMR=0.
000700      DO 1100 L=1,N
000710 1100 SUMR=SUMR+(Y(L)-(ALOG10(X(L)-To)*R+A))*2
000720      R=SQR(SUMR/(N-3))
000730      WRITE(9,1200)R
000740 1200 FORMAT(1H0,'DIE RESTSTREUUNG RETRAEGT:',F8.2)
000750      WRITE(9,35)
000760 35  FORMAT(1H0,'PEAK-NR.',5X,'RET.-ZEIT',7X,'INDEX')
000770      DO 36 L=1,IANZ
000780      WRITE(9,37)L,RET(L),I(L)
000790 37  FORMAT(1H0,2X,I3,10X,F5.2,FX,F6.1)
000800 36  CONTINUE
000810      END
000820      SUBROUTINE ARW(N,X,Y,FKT,To,A,B)
000830      DIMENSION X(N),Y(N)
000840      S1=0.
000850      S2=0.
000860      S3=0.
000870      S4=0.
000880      DO 1 I=1,N
000890      X1=ALOG10(X(I)-To)
000900      S1=S1+X1**2
000910      S2=S2+X1
000920      S3=S3+Y(I)*X1
000930      S4=S4+Y(I)
000940 1  CONTINUE
000950      DIV=N*S1-S2**2
000960      A=(S1*S4-S2*S3)/DIV
000970      B=(N*S3-S2*S4)/DIV
000980      S1=0.
000990      S2=0.
001000      S3=0.
001010      DO 2 I=1,N
001020      X1=1/(X(I)-To)
001030      S1=S1+X1
001040      S2=S2+ALOG10(X(I)-To)*X1
001050 2  S3=S3+Y(I)*X1
001060      FKT=-(A*S1+B*S2-S3)
001070      RETURN
001080      END

```

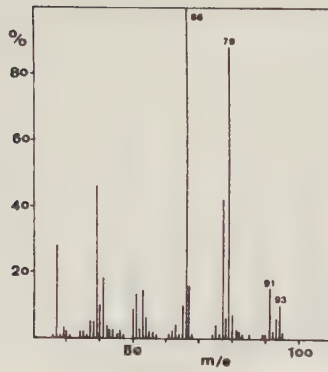
## II Massenspektren



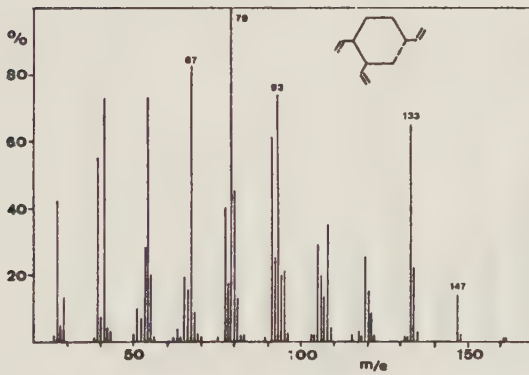
a) Massenspektrum des Peaks 12 aus Abb. 6.2



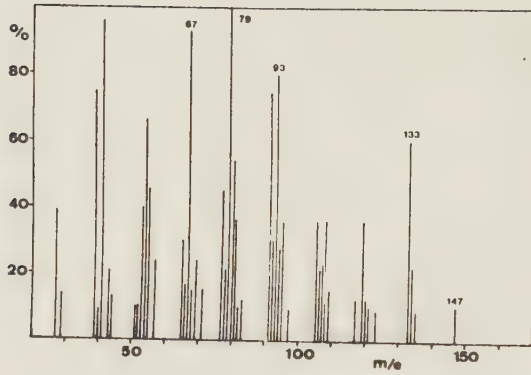
b) Massenspektrum des Peaks 13 aus Abb. 6.2



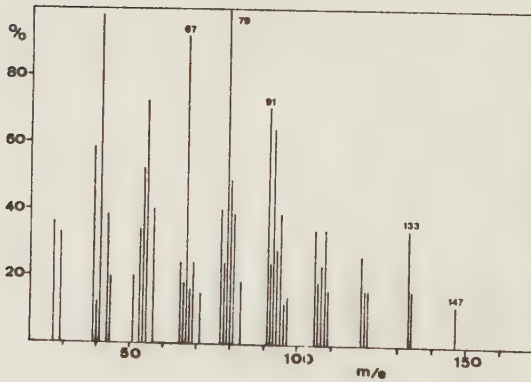
c) Massenspektrum des Peaks 9 aus Abb. 6.2



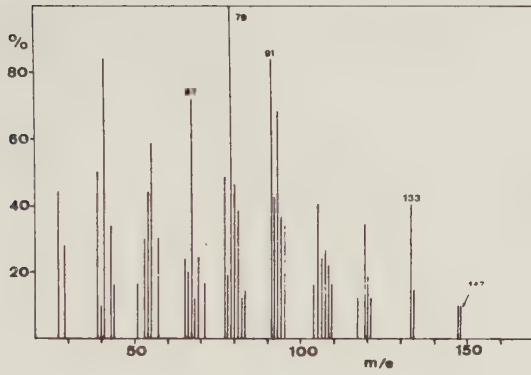
d) Massenspektrum von 1,2,4-Trivinyl-cyclohexan



e) Massenspektrum des Peaks 1 aus Abb. 6.3



f) Massenspektrum des Peaks 2 aus Abb. 6.3



g) Massenspektrum des Peaks 3 aus Abb. 6.3



## Lebenslauf

geboren: 25. 1. 1952 als Sohn der Eheleute  
Elfriede und Otto Lichtenstein in  
Marl, Westf.

verheiratet: seit dem 6. 5. 1975 mit Gabriele  
Lichtenstein, geb. Wehling

Schulausbildung: 1958-1962 Besuch der Harkortschu-  
le I in Marl. 1962 Wechsel zum  
Albert-Schweitzer-Gymnasium in  
Marl. 2. 6. 1970 Abitur am mathe-  
matisch-naturwissenschaftlichen  
Zweig desselben Gymnasiums

Hochschulausbildung: Oktober 1970 Beginn des Chemie-  
studiums an der Ruhr-Universität  
in Bochum. 5. 10. 1972 Vordiplom,  
16. 4. 1975 Diplom im Fach Chemie.  
August 1975 Beginn der Doktorarbeit  
am Lehrstuhl für Analytische Chemie  
der Ruhr-Universität.





